



Patrícia Tavares Coutinho Borges de Sousa

Licenciada em Ciências da Engenharia Física

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA MISTURA NÉON-AZOTO A BAIXAS TEMPERATURAS

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Prof. Doutor Grégoire Marie Jean Bonfait,
Professor Associado com Agregação, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Orlando Manuel Neves Duarte Teodoro

Arguente: Prof. Doutor Rui Alberto Garção Barreira do Nascimento Igreja

Vogal: Prof. Doutor Grégoire Marie Jean Bonfait



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro de 2012

Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

Patrícia Tavares Coutinho Borges de Sousa

Licenciada em Ciências da Engenharia Física

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA MISTURA NÉON-AZOTO A BAIXAS TEMPERATURAS

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientador: Prof. Doutor Grégoire Marie Jean Bonfait, Professor Associado com
Agregação, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Orlando Manuel Neves Duarte Teodoro

Arguente: Prof. Doutor Rui Alberto Garção Barreira do Nascimento Igreja

Vogal: Prof. Doutor Grégoire Marie Jean Bonfait

Outubro de 2012

ESTUDO DA MISTURA NÉON-AZOTO A BAIXAS TEMPERATURAS

© Patrícia Tavares Coutinho Borges de Sousa

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado; e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos a algumas pessoas que me acompanharam ao longo desta jornada.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Prof. Doutor Grégoire Bonfait, não só pela oportunidade que me deu em trabalhar num tema que penso ser bastante inovador, e por isso interessante, mas também pela incansável disponibilidade e apoio durante a elaboração desta dissertação.

À Prof.^a Doutora Isabel Catarino, pelo interesse e disponibilidade demonstrados ao longo deste trabalho, pelos bons conselhos e conversas.

Aos dois professores gostaria ainda de agradecer a oportunidade de poder trabalhar, durante cerca de um ano, no laboratório de Criogenia, facto que muito me alegrou, por poder desde cedo ter uma experiência de como é fazer investigação científica.

Ao Pedro.

Aos amigos, pelo encorajamento, paciência, companhia e pelos bons momentos que advêm de passar por períodos de pressão juntos! Obrigada Chino, Lipa, Zorro, Inês, Mary, por terem adoptado uma “Física”.

Agradeço ao Daniel a paciência de iniciar uma colega nas lides e procedimentos do laboratório, as discussões que estimularam novas ideias, e pela ajuda que me prestou no decorrer deste trabalho.

Gostaria também de agradecer ao METROVAC pela sua ajuda e disponibilidade no processo de detecção de fugas, sem o qual o sistema não poderia estar operacional. Agradeço também às oficinas do Departamento de Física, em especial ao João Faustino, responsável pela maior parte da execução mecânica das peças, pela boa disposição e perfeccionismo que demonstrou.

Agradeço ainda à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de iniciação científica atribuída, no âmbito do projecto “Estabilizadores de Temperatura Criogénicos” (PTDC-EME-MFE-101448-2008).

Finalmente, mas com a maior importância, gostaria de expressar os meus mais sentidos agradecimentos aos meus pais, que além de me darem sempre todas as ferramentas necessárias à boa conclusão deste projecto e percurso académico, foram os meus maiores apoiantes e encorajadores.

Resumo

Estudos indicam que o néon pode influenciar o diagrama de fases do azoto, alterando a temperatura à qual o mesmo solidifica. A utilização de uma mistura de néon e azoto que se mantivesse líquido abaixo do ponto triplo do azoto (63.15 K) poderia, assim, resolver alguns problemas em Criogenia, nomeadamente a obtenção de um líquido criogénico estável na gama de temperaturas dos 40 aos 80 K.

A presente dissertação consistiu numa contribuição ao estudo de misturas de néon e azoto com várias composições a baixas temperaturas com o objectivo de averiguar se é possível impedir a solidificação do azoto abaixo do ponto triplo. Para o efeito foi desenvolvido um analisador de composição em fase gasosa, que permite avaliar a concentração de um componente numa mistura binária, utilizando uma célula de referência, cujo princípio de funcionamento se baseia na condutividade térmica dos gases. Foi também construída uma célula do tipo termossifão que resiste a pressões até 25 bar, na qual algumas experiências exploratórias foram realizadas.

Apresentam-se os resultados referentes ao analisador de composição em fase gasosa e aos testes com as misturas de néon-azoto. Mostram-se indicações de que existe diluição de néon no azoto líquido e sólido, e de que existe uma mudança no diagrama de fases da mistura em relação a um modelo que supõe não existir qualquer interacção. Mostram-se ainda evidências da alteração do ponto triplo do azoto, de 63.15 K para 62.5 K.

Palavras-chave: Criogenia, catarómetro, azoto, misturas binárias, néon

Abstract

Theoretical studies show that neon can influence the nitrogen phase diagram, changing its freezing temperature. The use of a neon-nitrogen mixture that could remain liquid at temperatures below the nitrogen triple point (63.15 K) could solve some problems in the Cryogenics field, namely to obtain a stable cryogenic fluid in the temperature range from 40 to 80 K.

This dissertation consisted in a contribution to the study of mixtures of neon and nitrogen at various compositions at low temperatures, with the objective of assessing if the solidification of nitrogen at temperatures below 63.15 K can be avoided. For this purpose a gas phase composition analyser was developed, which allows the user to determine the concentration of a component in a binary mixture, by using a reference cell and which principle of operation is based upon the thermal conductivity of gases. A thermosyphon-like pressure vessel was also built, able to withstand pressures up to 25 bar, and in which some experiments were performed.

The results regarding the gas phase composition analyser and the testing with neon-nitrogen mixtures are presented in this document. Indications that there may be a process of neon dilution in solid and liquid nitrogen are shown, as well as evidence of changes in the nitrogen phase diagram due to the introduction of neon, in comparison to a model that supposes no interaction between the two substances. Evidences of a change in the nitrogen triple point temperature from 63.15 to 62.5 are also presented and discussed.

Keywords: Cryogenics, katharometer, binary mixtures, nitrogen, neon

Símbolos

A_S	Área de troca de calor
A_{SS}	Área da secção circular do tubo de aço inoxidável
C	Número de componentes da mistura
c_{Cu}	Calor específico do cobre
C_{Cu}	Capacidade calorífica da base de cobre
c_v	Calor específico a volume constante
\bar{c}	Velocidade molecular média
F	Número de graus de liberdade
$F_{m\acute{a}x}$	Força tangencial máxima aplicada
$f_{seguran\c{c}a}$	Factor de segurança
$h_{equivalente}$	Altura de líquido ao longo do tubo de aço inox
i	Corrente eléctrica aplicada
i_0	Corrente eléctrica que atravessa o sensor
k	Condutividade térmica
k_1	Condutividade térmica do componente 1
k_2	Condutividade térmica do componente 2
k_{mix}	Condutividade térmica da mistura gasosa
k_{SS}	Condutividade térmica do aço inoxidável
K_{SS}	Condutância do tubo de aço inoxidável
L	Comprimento
ℓ_{LN_2}	Calor latente do azoto líquido
M	Massa molar
$m_{c\acute{e}lula}$	Massa da célula
m_{Cu}	Massa da base de cobre
n	Número de moles
N	Número de moléculas gasosas por unidade de volume
$n_{1\text{ gota } LN_2}$	Número de moles existentes numa gota de azoto líquido
N_A	Número de Avogadro
n_{frias}	Número de moles na célula
n_{Ne}	Número de moles de néon existentes no sistema
$n_{quentes}$	Número de moles no volume à temperatura ambiente
n_{total}	Número de moles total existente no sistema
p	Número de fases em equilíbrio termodinâmico
P	Pressão
P_{global}	Pressão global do sistema
$P_{m\acute{a}x}$	Pressão máxima
Q	Calor transferido
$Q_{evapora\c{c}\tilde{a}o}$	Calor necessário à evaporação
\dot{Q}	Taxa de calor transferido
\dot{Q}_{fios}	Taxa de calor transferido através dos fios por condução
$\dot{Q}_{g\acute{a}s}$	Taxa de calor transferido através do gás
r_i	Raio interno
R	Constante dos gases ideais
R_i	Resistência, $i = 1,2,3,4$
R_θ	Valor da resistência à temperatura θ
$R_{\theta viz}$	Valor da resistência à temperatura θ_{viz}

R_0	Valor da resistência a 0 °C
S	Secção circular dos fios
t	Tempo
T	Temperatura
$T_{ambiente}$	Temperatura ambiente (300 K)
T_{Base}	Temperatura da base da célula
$T_{célula}$	Temperatura da célula
T_{DF}	Temperatura do dedo frio do criorefrigerador
$T_{gás}$	Temperatura do gás deduzida a partir da pressão
T_{RE}	Temperatura do reservatório da célula
U	Coeficiente de troca de calor
U_{N_2}	Coeficiente de troca de calor entre os sensores e o azoto
U_{MIX}	Coeficiente de troca entre os sensores da câmara de medição e o gás
U_{Ne}	Coeficiente de troca de calor entre os sensores e o néon
U_{REF}	Coeficiente de troca entre os sensores de referência e o gás
$V_{célula}$	Volume da célula
V_{gota}	Volume de uma gota de azoto líquido
V_{kath}	Sinal de saída do catarómetro; desequilíbrio da ponte
$V_{líquido}$	Volume de líquido existente na célula
$V_{quentes}$	Volumes mortos à temperatura ambiente
V_{RE}	Volume do reservatório da célula
$V_{tubo+base}$	Volume do conjunto tubo de aço inox+base da célula
x	Fracção molar do componente 1
α	Coeficiente de temperatura do metal
ΔP_{global}	Variação na pressão global do sistema
$\Delta T_{evaporação}$	Diferença de temperatura devido à evaporação
ΔV	Diferença de potencial
$\Delta x_{paredes}$	Espessura das paredes
θ	Temperatura do sensor em °C
θ_{viz}	Temperatura da vizinhança em °C
λ_{lpm}	Livre percurso médio das partículas
ρ	Densidade
$\rho_{célula}$	Densidade global da matéria existente na célula
ρ_{LN_2}	Densidade do azoto líquido
σ	Secção eficaz de colisão
σ_y	Tensão de cedência do material
τ	Constante de tempo térmica do sistema
χ_{liq}	Fracção molar do componente 1 no líquido
χ_{mix}	Fracção molar do componente 1 na composição nominal da mistura
χ_{vap}	Fracção molar do componente 1 no vapor
$X_{líquido}$	Fracção molar de líquido
X_{vapor}	Fracção molar de líquido
\emptyset	Diâmetro
\emptyset_{ext}	Diâmetro externo

Índice Geral

I. Introdução.....	1
I.1 Objectivos do projecto	1
I.2 Enquadramento	2
II. Misturas binárias a baixas temperaturas.....	5
II.1 Termodinâmica de uma mistura binária: caso Ne-N ₂	5
II.2 Análise da composição de uma mistura gasosa.....	15
II.3 Célula tipo termossifão.....	22
III. Parte experimental	25
III.1 Analisador de composição em fase gasosa (Catarómetro)	25
III.1.1 Dimensionamento e construção do dispositivo	25
III.1.2 Montagem experimental do sistema	30
III.2 Célula de alta pressão.....	33
III.2.1 Dimensionamento e Construção	33
III.2.2 Montagem Experimental	38
IV. Análise de Resultados	43
IV.1 Analisador de gás por condutividade térmica.....	43
IV.1.1 Determinação experimental dos coeficientes de troca	43
IV.1.2 Medições em função da concentração e calibração	47
IV.1.3 Medições em função da pressão.....	50
IV.1.4 Testes com diferentes orientações	51
IV.2 Misturas binárias a baixas temperaturas.....	53
IV.2.1 Testes preliminares com azoto puro: descrição da dinâmica da célula	53
IV.2.2 Medições de condutância térmica da zona adiabática.....	61
IV.2.3 Misturas de néon e azoto	64
V. Conclusões Finais	75
VI. Referências Bibliográficas.....	77
VII. Anexos.....	79
VII.1 Gráficos e dados suplementares.....	79
VII.2 <i>Datasheet</i> das resistências de filme fino Pt100.....	81
VIII. Apêndices	83
VIII.1 Cálculos auxiliares à determinação de hequivalente	83
VIII.2 Custos de construção e implementação do catarómetro	84
VIII.3 Desenhos técnicos	85

Índice de Figuras

Figura I.1: Curvas de coexistência gás-líquido de algumas substâncias na gama de temperaturas 2-100 K. É possível observar a grande lacuna existente entre o ponto crítico do néon e o ponto triplo do azoto, representados por pontos azul e vermelho, respectivamente. Dados REFPROP [5].	3
Figura II.1: Diagrama de fases genérico para uma substância pura. Observam-se as três principais fases da matéria, bem como as três linhas de coexistência de fases, e os pontos triplo e crítico.	5
Figura II.2: Diagrama de coexistência gás-líquido para uma mistura binária zeotrópica, a pressão constante.	7
Figura II.3: Diagrama de coexistência gás-líquido de uma mistura zeotrópica, evidenciando as diferentes fases que ocorrem durante um processo de arrefecimento a pressão constante.	8
Figura II.4: Diagrama de coexistência gás-líquido para uma mistura binária de néon e azoto, para as pressões de 0,5, 1, 2 e 4 bar. A percentagem de azoto refere-se à fracção molar do mesmo na mistura. Dados REFPROP [5].	9
Figura II.5: Comparação do diagrama de fases para uma substância pura e para uma mistura binária, e diferentes graus de liberdade F de cada zona ilustrando a regra das fases de Gibbs.	10
Figura II.6: Esquema dos volumes considerados no modelo, em que V_{quente} diz respeito aos volumes à temperatura ambiente e $V_{\text{célula}}$ corresponde ao volume frio da célula de pressão.	12
Figura II.7: Modelo de não-interacção para a mistura néon-azoto. As cinco curvas representam os cinco estados definidos para cálculo da pressão de vapor da mistura em função da temperatura.	13
Figura II.8: Modelo de não-interacção para a mistura de néon e azoto, para uma determinada pressão de enchimento e composição.	14
Figura II.9: Esquema de colocação de um elemento resistivo axialmente num tubo fino, para minimizar efeitos de convecção.	15
Figura II.10: Condutividade térmica, para uma pressão de 1 bar, do azoto e néon puros, e para uma mistura de 50% néon, em função da temperatura da amostra gasosa. Dados REFPROP [5].	17
Figura II.11: Condutividade térmica de uma mistura gasosa de néon e azoto em função da fracção molar de néon, a 1 bar e para as temperaturas de 15, 20 e 25 °C. Dados REFPROP [5].	17
Figura II.12: a) Esquema da ponte de Wheatstone que constitui o circuito do catarómetro. A vermelho encontram-se as resistências que ficam em contacto com a mistura a analisar e a azul estão as resistências em contacto com o gás de referência; b) Esquema do catarómetro, ilustrando as câmaras de referência e medição com os respectivos sensores [19].	18
Figura II.13: Esquema de funcionamento típico de um termossifão criogénico: a) Início do funcionamento do termossifão, apenas com gás no seu interior; b) O líquido começa a condensar no condensador (zona mais fria) em equilíbrio com o gás; c) Forma-se líquido suficiente para que possa escorrer pela zona adiabática e chegar ao evaporador; d) Ao aquecer o dispositivo por baixo, dá-se evaporação de líquido e condensação do vapor que	

sobe para o condensador: assim, aproveitando o calor latente de evaporação, o calor é transportado de modo muito eficaz para o condensador.	22
Figura II.14: Ilustração da forma da célula tipo termossifão modificada que foi concebida para os estudos a baixas temperaturas.	23
Figura III.1: Vista em corte do bloco de cobre do catarómetro, desenhado em <i>SolidWorks</i> ®, evidenciando uma das câmaras, onde é possível observar as ligações para admissão de gás, com os parafusos e sensores devidamente colocados.....	25
Figura III.2: Imagens das 4 resistências utilizadas como sensores no catarómetro, obtidas com um microscópio óptico. É possível observar o filme que forma as pistas de platina, que tem sensivelmente as mesmas dimensões nas 4 resistências.....	26
Figura III.3: Esquema da montagem das resistências Pt100 nos parafusos de latão, evidenciando a fixação das mesmas com <i>Stycast</i> ® e a colocação do <i>o-ring</i> na cabeça do parafuso.	27
Figura III.4: Esquema evidenciando as perdas de calor sofridas pela resistência, quer através de trocas com o gás como através dos fios eléctricos.	27
Figura III.5: Ilustração dos três tipos de fios eléctricos usados para avaliar as perdas de calor.	27
Figura III.6: Comparação da potência dissipada por diferentes contactos metálicos das resistências de platina; <i>L</i> refere-se ao comprimento dos contactos, enquanto 100 e 200 μm dizem respeito ao diâmetro dos fios.....	28
Figura III.7: Montagem das resistências de platina nos parafusos de latão. O orifício central dos parafusos foi preenchido com <i>Stycast</i> ®, que em conjunto com o <i>o-ring</i> confere estanquicidade ao sistema.....	29
Figura III.8: Fotografia do catarómetro completo, evidenciando os parafusos com os sensores, as resistências de aquecimento, os tubos de ao inox para ligação ao painel de gestão de gás e os cabos para aquisição de dados.	29
Figura III.9: Esquema ilustrando o controlo de temperatura do bloco de Cobre. As resistências de aquecimento são a carga do circuito.	30
Figura III.10: Esquema do painel de gestão de gás existente no laboratório e montagem do catarómetro.	30
Figura III.11: a) Esquema da ligação eléctrica das 4 resistências em série, para determinação experimental dos coeficientes de troca de calor; b) Esquema da ligação eléctrica das 4 resistências, formando uma ponte de Wheatstone, para o funcionamento em modo normal do <i>catarómetro</i>	30
Figura III.12: Montagem final do catarómetro, ligado ao painel de gestão de gás, com o controlador de temperatura <i>REX P300</i> e o andar de potência.....	31
Figura III.13: Desenho da célula de alta pressão projectada em <i>SolidWorks</i> ®. A: flange para integração no criorefrigerador; B: reservatório; C: tampa cónica; D: capilar em aço inoxidável; E: base da célula desacoplada termicamente.	33
Figura III.14: Esquema das forças tangenciais a que um cilindro está sujeito, se a pressão for aplicada a partir do seu interior, e analogia do mesmo cilindro e forças com a célula que se pretende dimensionar.	33
Figura III.15: Desenho da base da célula, evidenciando a) a zona onde o tubo de aço inox vai encaixar; b) a lingueta para acoplamento de um termómetro e de uma resistência de	

aquecimento. Encontra-se também representado em c) o tubo de aço inox que constitui a parte adiabática, bem como as suas dimensões.....	34
Figura III.16: Simulação em <i>SolidWorks</i> ® da célula acoplada a um interruptor térmico a gás de troca existente no laboratório [31], com os termómetros e resistências de aquecimento montados.	36
Figura III.17: Peças em cobre que compõem a célula; a) tampa cónica; b) base da célula, que será desacoplada termicamente através do tubo de aço inox; c) flange e reservatório.	36
Figura III.18: Zona da brasagem a prata da tampa cónica ao reservatório da célula, antes e depois de uma limpeza com uma solução aquosa de ácido nítrico.	37
Figura III.19: Processo de brasagem do capilar de enchimento, e do conjunto base da célula + tubo de aço inox. Foi usada uma placa de aquecimento com controlo de temperatura, em conjunto com um ferro de soldar.	37
Figura III.20: Aspecto final da célula, após brasagem de todas as peças, bem como do capilar que permite o enchimento da mesma.	38
Figura III.21: Esquema da totalidade da montagem experimental, evidenciando os volumes à temperatura ambiente, ou seja, os painéis de admissão e gestão de gás.	38
Figura III.22: Montagem dos escudos de radiação do primeiro e segundo estágios, bem como da panela de vácuo que isola todo o sistema.	39
Figura III.23: Montagem da célula no criorefrigerador. É possível ver o dedo frio do segundo estágio, bem como o interruptor térmico utilizado e a célula. As legendas a azul dizem respeito aos termómetros, as roxas aos aquecimentos e a preto mostra-se o capilar de enchimento da célula.	40
Figura III.24: Painel frontal do programa utilizado para aquisição de dados e controlo das experiências realizadas a baixas temperaturas. O programa foi realizado através da aplicação <i>LabVIEW</i>	41
Figura IV.1: Comparação da estabilidade das medições realizadas para determinação dos coeficientes de troca de calor com e sem controlo de temperatura. Os gráficos dizem respeito à medição da diferença de potencial nas resistências com uma corrente aplicada de 25 mA, com néon como gás de troca. Com esta corrente uma variação de 50 mV (amplitude das escalas de tensão) corresponde a uma variação de temperatura de cerca de 5 K.....	44
Figura IV.2: Gráfico da potência dissipada por cada uma das resistências em função da diferença de temperatura entre estas e o bloco a 40 °C.....	45
Figura IV.3: Gráfico da potência dissipada por uma resistência (sensor 1) em função da diferença de temperatura entre esta e o bloco de cobre, para pressões de 1 a 14 bar de néon e de azoto puros.	46
Figura IV.4: Comparação do sinal de saída do catarómetro com e sem controlo de temperatura. Em ambos os casos a corrente de alimentação é de 30 mA.	47
Figura IV.5: Resultados do desequilíbrio do catarómetro em função da fracção molar de néon na mistura, para medições realizadas a 1 bar. Comparação dos resultados experimentais do catarómetro com o respectivo modelo teórico, para as três correntes de alimentação testadas.....	48
Figura IV.6: Curvas de calibração obtidas para o catarómetro, que relacionam o desequilíbrio da ponte em função da concentração de néon na mistura, para as três correntes de alimentação testadas.	49

Figura IV.7: Resultados obtidos experimentalmente com o catarómetro, mostrando o desequilíbrio da ponte em função da concentração de néon na mistura, para pressões de 1 a 12 bar.	50
Figura IV.8: Diferentes posições em que o catarómetro foi testado: a) Posição normal de funcionamento; b) Posição invertida de 180°, com os sensores na parte inferior do dispositivo; c) Posição vertical, onde os sensores não estão no mesmo plano horizontal..	51
Figura IV.9: Esquema da célula, evidenciando os termómetros usados, a sua notação e localização. A temperatura $T_{gás}$ foi obtida através da pressão, medida à temperatura ambiente. Os símbolos Q identificam as zonas onde existem aquecimentos.	54
Figura IV.10: Esquema da base da célula e do tubo de aço inoxidável, e do significado de hequivalente . O valor de 14 mm corresponde à altura do tubo até que este entre em contacto como reservatório da célula.	54
Figura IV.11: Resultados da experiência realizada com 1.5 bar de azoto puro. A curva tracejada foi obtida através da medição da pressão e não representa resultados experimentais obtidos directamente.	55
Figura IV.12: Resultados da experiência realizada com 12 bar. O gráfico mostra um arrefecimento típico seguido de um aquecimento à mesma velocidade.	57
Figura IV.13: Ilustração do efeito de Marangoni induzido através de um gradiente de temperatura. Uma fonte de calor (a superfície quente) aquece uma zona da gota ou filme, originando um gradiente na tensão superficial. A região com elevada tensão superficial puxa o líquido ao longo da superfície, para longe da zona de baixa tensão superficial.	58
Figura IV.14: Formação e queda de líquido na base da célula, a partir da fase sólida. Experiência realizada com uma pressão de enchimento de 3 bar de azoto puro.	59
Figura IV.15: Observação do ponto triplo do azoto, para uma pressão de enchimento de 1.5 bar de azoto puro, com uma rampa de aquecimento do reservatório de 0.25 K/min.	60
Figura IV.16: Condução térmica ao longo da zona adiabática da célula para a gama 30-150 K. Medições feitas com a célula em vácuo.	62
Figura IV.17: Condução térmica ao longo da zona adiabática da célula, com esta cheia de azoto líquido ou sólido. A pressão de enchimento é de 12 bar.	62
Figura IV.18: Condução térmica ao longo da zona adiabática da célula, com azoto líquido ou sólido no seu interior. A pressão de enchimento é de 1.5 bar.	63
Figura IV.19: Evolução temporal das temperaturas e pressão do sistema, para uma mistura com 85% néon / 15% azoto, e para uma pressão de enchimento de 16.7 bar.	65
Figura IV.20: Resultados experimentais para uma mistura com 85% néon, pressão de enchimento 16.7 bar, e comparação com o modelo desenvolvido.	66
Figura IV.21: Ampliação dos resultados experimentais com uma mistura de 85% néon, na zona de temperatura dos 30–80 K. É possível ver curvas de equilíbrio diferentes indicadas pelas setas vermelhas.	67
Figura IV.22: Evolução temporal das temperaturas e pressão do sistema, para uma mistura com 90% néon / 10% azoto, e para uma pressão de enchimento de 14.7 bar.	67
Figura IV.23: Comparação entre os resultados obtidos com azoto puro (pressão de enchimento 1.5 bar) e com uma mistura a 90% néon (pressão parcial de azoto 1.5 bar). É possível ver que com azoto puro, conseguiu-se transferir o sólido para a base da célula, ao contrário da experiência com a mistura.	68

Figura IV.24: Resultados experimentais para uma mistura com 90% néon, pressão de enchimento 14.7 bar, e comparação com o modelo desenvolvido.....	69
Figura IV.25: Resultados com 90% néon, na gama de temperaturas 40-80 K. As setas a vermelho indicam duas curvas de equilíbrio diferentes para o sistema – com e sem a diluição de néon.	69
Figura IV.26: Aquecimento lento do reservatório, onde se encontra a matéria condensada, na tentativa de observar queda de líquido na base quando o ponto triplo fosse atravessado. Resultados obtidos para uma mistura com 85% néon, pressão de enchimento 16.7 bar..	70
Figura IV.27: Evolução temporal das temperaturas e pressão do sistema, para uma mistura com 33% néon / 67% azoto, e pressão de enchimento 16.5 bar.....	71
Figura IV.28: Evolução temporal das temperaturas e pressão do sistema para a mistura com 33% néon, na zona onde se observou o ponto triplo do azoto.	71
Figura IV.29: Observação do ponto triplo do azoto abaixo do valor canónico, numa mistura constituída por 33% néon / 67% azoto, pressão de enchimento de 16.5 bar. Rampa de aquecimento do dedo frio a 0.15 K/min; a linha roxa indica a temperatura à qual se observou o ponto triplo do azoto puro.	72
Figura IV.30: Comparação entre os resultados obtidos na zona do ponto triplo com azoto puro e com uma mistura constituída por 33% néon. É possível ver que o ponto triplo ocorre a uma temperatura inferior a 63.15 K no caso da mistura.	72
Figura IV.31: Observação do ponto triplo do azoto abaixo do valor esperado de 63.15 K, com uma mistura constituída por 33% néon / 67% azoto, para uma pressão de enchimento de 16.5 bar. Rampa de aquecimento do dedo frio a 0.15 K/min; a linha roxa representa a temperatura do ponto triplo do azoto puro.	73
Figura VII.1: Calor específico do cobre OFHC (<i>oxygen-free high conductivity copper</i>) para a gama 0-300 K. Fonte: http://cryogenics.nist.gov/MPropsMAY/OFHC%20Copper/OFHC_Copper_rev.htm	79
Figura VII.2: Condutividade térmica do aço inoxidável 316 para a gama 0-300 K. Fonte: http://cryogenics.nist.gov/MPropsMAY/316Stainless/316Stainless_rev.htm	79
Figura VII.3: Integral de condutividade térmica do aço inoxidável 316 para a gama 4-300 K. Fonte: http://cryogenics.nist.gov/MPropsMAY/316Stainless/316Stainless_rev.htm	80
Figura VII.4: Condutividade térmica do azoto na fase sólida, para a gama 1 a 58 K [12]......	80

Índice de Tabelas

Tabela II.1: Informação acerca dos pontos triplo e crítico, bem como da temperatura de ebulição à pressão atmosférica, do néon e do azoto. Dados NIST [8].	6
Tabela III.1: Parâmetros que influenciam o modelo teórico para o desequilíbrio da ponte, bem como os valores utilizados durante os testes experimentais.....	32
Tabela IV.1: Declives Q vs. ΔT obtidos a partir dos resultados e respectivos coeficientes de troca de calor.	45
Tabela IV.2: Coeficientes de troca de calor médios para os sensores e para as referências.	46
Tabela IV.3: Comparação dos valores de concentração da mistura nominais com os obtidos através da calibração, para uma corrente de alimentação de 40 mA.	50
Tabela IV.4: Comparação dos resultados do catarómetro para duas misturas, medidas sob três orientações diferentes.....	52
Tabela VIII.1: Materiais necessários e custo aproximado para a construção de um catarómetro como o descrito desta dissertação.	84

I. Introdução

I.1 Objectivos do projecto

Com este projecto pretendeu-se iniciar um estudo com algumas misturas de néon e azoto a baixas temperaturas, com o objectivo de analisar os efeitos da introdução do néon na liquefacção e solidificação do azoto.

Tal estudo compreende duas partes fundamentais: a concepção, construção e calibração de um analisador da composição das misturas, na sua fase gasosa, denominado de catarómetro¹, e o dimensionamento, construção e testes de uma célula, destinada a funcionar a temperaturas criogénicas, que permita o estudo da coexistência líquido-gás e gás-sólido das misturas néon-azoto.

São apresentados os resultados dos testes do catarómetro com controlo de temperatura que foi desenvolvido e que pode, mediante calibração, ser usado para analisar qualquer mistura binária em fase gasosa.

Apresentam-se e discutem-se também os primeiros resultados obtidos experimentalmente para misturas de néon e azoto a temperaturas criogénicas.

¹ A designação “catarómetro” não foi encontrada na literatura em português, no entanto provém do termo em inglês *katharometer*, palavra que foi traduzida para o espanhol como *catarómetro* e para o francês como *catharomètre*. Assim, adoptou-se o termo “catarómetro” como correspondente português do termo em inglês, durante toda a redacção desta dissertação.

I.2 Enquadramento

No domínio da Criogenia, existe uma constante procura por novos e melhores métodos de atingir e manter baixas temperaturas. As aplicações que dependem da criogenia abrangem um leque tão vasto como a indústria alimentar ou o desenvolvimento de computadores de processamento quântico [1]. No campo da investigação científica, as baixas temperaturas são necessárias para arrefecer todo o tipo de sensores [2], tais como os sensores de infravermelhos utilizados em satélites como o *Planck*, e também para arrefecer materiais supercondutores para aplicações como aceleradores de partículas ou aplicações médicas. A obtenção de um líquido estável na gama de temperaturas dos 40 aos 80 K seria interessante para algumas utilizações em supercondutores de altas temperaturas, e mais especificamente em criogenia, para refrigeradores Joule-Thomson e em reservatórios de energia de mudança de fase [3].

A obtenção e manutenção de temperaturas criogénicas tem actualmente ao seu dispor várias alternativas, sendo a divisão feita principalmente em refrigeradores mecânicos e em banhos criogénicos.

Apesar de, principalmente em aplicações espaciais, o uso de criorrefrigeradores mecânicos se ter tornado mais apetecível, devido à sua autonomia em oposição aos criostatos “de banho” (que necessitam de reposição de líquido), existem ainda desvantagens resultantes da sua natureza mecânica: as partes móveis que originam os ciclos PV criam vibrações indesejadas, tal como as vibrações provenientes do compressor e de outras partes móveis, fazendo com que os criorrefrigeradores nem sempre sejam muito adequados para medições delicadas, como por exemplo medições de infravermelhos efectuadas em terra ou no espaço. Ainda assim, são apreciados pela sua autonomia, têm um tempo de vida e fiabilidade elevados, aliado a uma larga gama de temperaturas atingíveis, pelo que são cada vez mais usados.

Do outro lado existem os banhos de líquidos criogénicos – azoto, hélio, oxigénio – que são o modo mais simples de atingir e manter temperaturas baixas. Os chamados gases permanentes à temperatura ambiente são liquefeitos (principalmente através de expansões de Joule-Thomson), normalmente à pressão atmosférica, ficando em equilíbrio com o seu vapor à sua temperatura normal de ebulição. A principal vantagem de utilizar um banho criogénico é a elevada estabilidade de temperatura, desde que a pressão seja mantida constante, e a ausência de partes móveis, que se podem desgastar e deteriorar, e que adicionalmente causam vibrações que podem perturbar medições mais delicadas. Entre as principais desvantagens da utilização de criostatos está a sua autonomia finita, que impõe reposições periódicas do líquido. Note-se no entanto que existem satélites bastante recentes que fizeram uso de criostatos de banho, tal como o *Herschel*, cuja autonomia ultrapassa os 3 anos.

No entanto, a cada líquido criogénico está associada uma gama de temperaturas: apenas se pode ajustar a pressão de forma a trabalhar dentro dos limites da curva de saturação gás-líquido da substância. O azoto líquido tem o seu ponto triplo a 63.15 K e 125 mbar, e o ponto crítico existe para 126 K e 33.9 bar: assim, com este líquido criogénico apenas é possível obter temperaturas estáveis entre 63.15 e 126 K, e já com dificuldades devido ou às pressões muito reduzidas (perto do ponto triplo) ou muito elevadas (perto do ponto crítico), sendo necessário equipamento especial. À pressão atmosférica, por exemplo, o azoto líquido está em equilíbrio termodinâmico com o seu vapor a uma temperatura constante de 77.3 K; para obter temperaturas mais baixas, é necessário baixar drasticamente a pressão, aumentando os riscos devidos a eventuais fugas.

Como é visível na Figura I.1, de entre as substâncias que não solidificam até temperaturas inferiores a 100 K (substâncias antes chamadas de gases permanentes), não existe nenhuma curva de saturação líquido-gás entre 45 K e 53 K: temos do lado das baixas temperaturas o néon, cuja curva de equilíbrio gás-líquido abarca a zona dos 24.56 – 44.49 K, e do lado das altas temperaturas encontra-se o azoto, cuja curva de saturação se estende desde os 63.15 K até aos 126.19 K. Embora tanto o oxigénio como o flúor existam em equilíbrio gás-líquido a temperaturas compreendidas entre os 63.15 K e os 53.48 K, as suas pressões de vapor são tão baixas que o seu uso se torna impraticável, sendo preferível a existência de um líquido cuja pressão de vapor fosse semelhante à atmosférica [4].

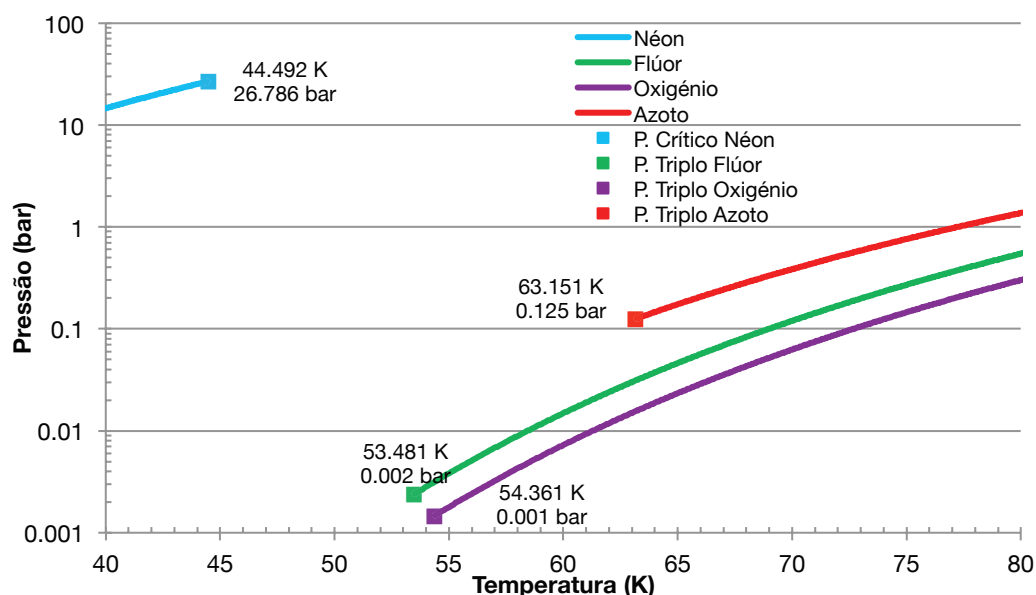


Figura I.1: Curvas de coexistência gás-líquido de algumas substâncias na gama de temperaturas 2-100 K. É possível observar a grande lacuna existente entre o ponto crítico do néon e o ponto triplo do azoto, representados por pontos azul e vermelho, respectivamente. Dados REFPROP [5].

Assim, torna-se necessário investigar misturas de substâncias que possam suprir a lacuna deixada entre o azoto e o néon. É com este objectivo que o presente trabalho foi desenvolvido: obter um líquido criogénico cuja curva de saturação gás-líquido permita trabalhar entre os 40 e os 80 K, ou pelo menos em parte desta gama.

Foram realizados alguns estudos [4, 6] acerca da potencialidade de uma mistura constituída por néon e azoto; alguns autores [6, 7] obtiveram ainda pontos experimentais com misturas binárias de néon-azoto ou misturas ternárias contendo néon, azoto e Hélio. No entanto, estes resultados experimentais foram obtidos para temperaturas entre os 66 e os 113 K – não sendo conhecidos resultados abaixo do ponto triplo do azoto.

Este trabalho pretende, assim, investigar a influência da adição de néon no ponto triplo do azoto, numa tentativa de averiguar se é possível obter uma mistura líquida de néon e azoto abaixo dos 63.15 K, que poderia colmatar uma lacuna importante em Criogenia.

II. Misturas binárias a baixas temperaturas

Este capítulo está subdividido em três partes, que dizem respeito à termodinâmica de misturas binárias, à análise da composição de uma misturas binária ou pseudo-binária em fase gasosa, e por último à criação de uma célula do tipo termossifão para a realização das experiências a baixas temperaturas deste projecto.

II.1 Termodinâmica de uma mistura binária: caso Ne-N₂

Para compreender o comportamento de uma mistura de duas substâncias (mistura binária), é necessário primeiro ter bem presente o comportamento uma substância pura, tal como conhecer bem o diagrama de fase das substâncias com que se trabalha. Assim, este capítulo contém três secções, que dizem respeito à descrição da termodinâmica de uma substância pura, de uma mistura binária zeotrópica genérica, e do caso particular da mistura de néon e azoto.

Diagrama de fases de uma substância pura

O diagrama de fases de uma substância pura é um gráfico usado para identificar as condições (normalmente de pressão e temperatura) às quais ocorrem as distintas fases termodinâmicas (gás, líquido e sólido) no equilíbrio. Na Figura II.1 encontra-se representado um diagrama de fases genérico, o mais simplificado possível – visto que não se identificam diferentes fases cristalinas que podem existir num sólido, por exemplo. Existem três curvas de equilíbrio, que representam as fronteiras nas quais ocorrem as mudanças de fase da substância: a curva azul é a curva de transição líquido-sólido, a curva verde representa a transição sólido-vapor, e a curva laranja diz respeito à transição vapor-líquido. A curva de transição líquido-sólido pode ter um declive negativo, caso exista aumento de volume quando o material solidifica, como é o caso da água.

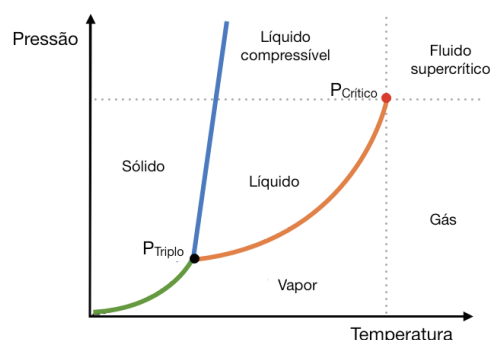


Figura II.1: Diagrama de fases genérico para uma substância pura. Observam-se as três principais fases da matéria, bem como as três linhas de coexistência de fases, e os pontos triplo e crítico.

Enquanto a pressão e a temperatura da substância se mantiverem numa destas curvas, há coexistência de duas fases; a coexistência das três fases em simultâneo existe apenas no ponto triplo, na junção das três curvas; note-se que nem todas as substâncias têm um ponto triplo (caso do hélio, que não pode existir simultaneamente nas três fases). Como esta

coexistência das três fases define uma temperatura única, o ponto triplo de algumas substâncias é usado para calibração de termómetros, nas chamadas “células do ponto triplo”, ou como ponto fixo de temperatura em escalas termométricas.

A linha de coexistência líquido-vapor acaba, do lado das altas temperaturas, no ponto crítico, que marca os valores de pressão e temperatura a partir dos quais deixam de se poder distinguir as fases líquida e gasosa. Para valores de pressão e temperatura acima do ponto crítico, diz-se que uma substância está no estado de fluido supercrítico.

Tanto o néon como o azoto possuem um diagrama de fases com forma semelhante ao ilustrado na Figura II.1. Os valores de pressão e temperatura dos pontos crítico e triplo encontram-se na Tabela II.1, bem como a temperatura de ebulição à pressão atmosférica.

Tabela II.1: Informação acerca dos pontos triplo e crítico, bem como da temperatura de ebulição à pressão atmosférica, do néon e do azoto. Dados NIST [8].

Substância	Ponto Triplo		Ponto de Ebulição		Ponto Crítico	
	T (K)	P (mbar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)
néon	24.56	434.6	27.10	1.013	44.49	26.786
azoto	63.15	125.2	77.36	1.013	126.19	33.958

É possível constatar, tal como referido em I.2, que não existe um intervalo de pressão e temperatura para o qual as duas substâncias possam coexistir na fase líquida: o ponto triplo do azoto existe para uma temperatura superior ao ponto crítico do néon.

Como já foi referido, a temperatura mais baixa para a qual existe azoto no estado líquido é 63.15 K, que corresponde ao seu ponto triplo. Uma solução possível para baixar a sua temperatura de solidificação é misturar o líquido com outra substância cuja temperatura de solidificação seja mais reduzida – o néon. Com efeito, a temperatura de solidificação, tal como a temperatura à qual ocorre a liquefacção de uma substância, diminuiu à medida que a interacção entre as partículas diminui. Deste modo, um método para retardar a solidificação do azoto seria reduzir a interacção entre as suas moléculas, através da introdução de átomos de néon, que como é um gás raro tem uma interacção reduzida com outras espécies.

Diagrama de fases de uma mistura binária

As misturas podem ser classificadas em dois grandes grupos, dependendo da variação de temperatura que estas sofram nos processos de evaporação e condensação, em misturas zeotrópicas e azeotrópicas [9].

Ainda que os fluidos puros sejam usados há bastante tempo em criogenia, existem algumas vantagens em usar misturas zeotrópicas nos sistemas de refrigeração [9], tais como um aumento da eficiência exérgica bastante acentuado, ou o facto de a pressão de trabalho ser normalmente mais baixa quando comparado com fluidos puros. Existem evidências de melhoria do desempenho dos permutadores de calor de alguns dispositivos de refrigeração, devido ao facto de se trabalhar numa zona de mudança de fases e não apenas numa fase (que normalmente é a fase gasosa).

No caso das misturas, as variáveis do sistema não são apenas a pressão e a temperatura, como no caso de uma substância simples, mas também a concentração dos componentes nas fases gasosa e líquida. O diagrama de coexistência de fases torna-se então mais complexo (seriam necessárias três dimensões para o visualizar): por esta razão, é normal fixar uma das variáveis (na maioria das vezes a pressão) e representar o diagrama de fases em função da temperatura e da concentração na mistura de um dos componentes.

A Figura II.2 ilustra o diagrama binário gás-líquido de uma mistura zeotrópica genérica para uma pressão dada. Este diagrama ilustra a coexistência e as concentrações das fases líquida e gasosa em função da temperatura (também designado por *boiling point diagram*). Um diagrama completo, onde se pode prever todos os estados da mistura, resultaria num diagrama demasiado complexo.

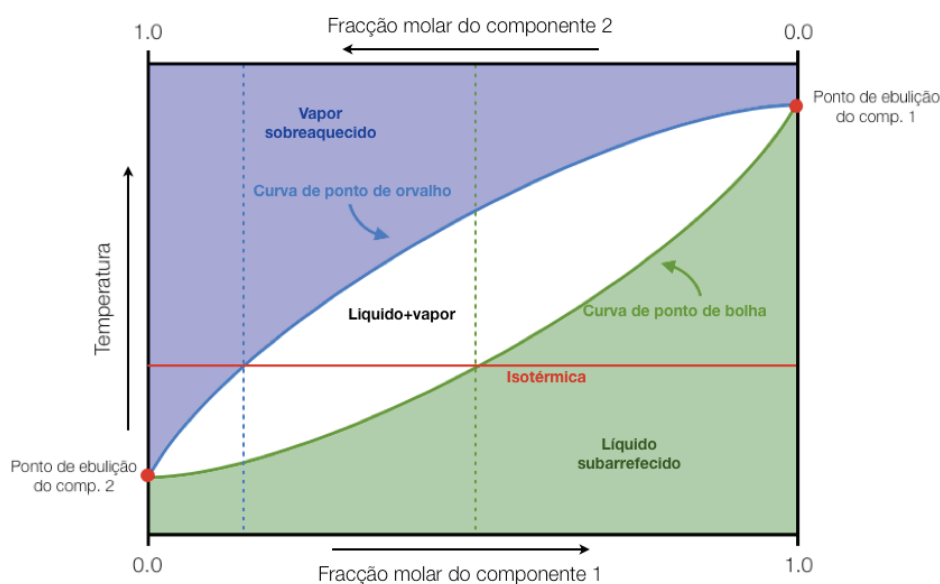


Figura II.2: Diagrama de coexistência gás-líquido para uma mistura binária zeotrópica, a pressão constante.

Podem-se considerar três zonas diferentes para a mesma composição global da mistura: a mistura pode estar num estado de vapor sobreaquecido (zona azul), num estado de líquido subarrefecido (zona verde), ou ainda numa zona em que existe coexistência de vapor e líquido, *i.e.*, a zona de saturação (zona branca). A linha azul é denominada de curva de ponto de orvalho ou *dew line*, enquanto que a linha verde é a curva de ponto de bolha ou *bubble point line*. O ponto de orvalho de uma mistura é o ponto em que a primeira gota de uma mistura gasosa começa a condensar; o ponto de bolha diz respeito ao ponto onde a primeira bolha de vapor aparece numa mistura líquida. No entanto, e à semelhança das curvas *liquidus* e *solidus* na metalurgia, é também comum tratar as curvas acima descritas como *vaporus* e *liquidus*, respectivamente [10].

O diagrama da Figura II.3 é semelhante ao anterior, mas mostra o que acontece quando se arrefece uma mistura zeotrópica a pressão constante. Trata-se, neste exemplo, de uma mistura com composição nominal de 25% do componente 1, com ambos os componentes na fase gasosa.

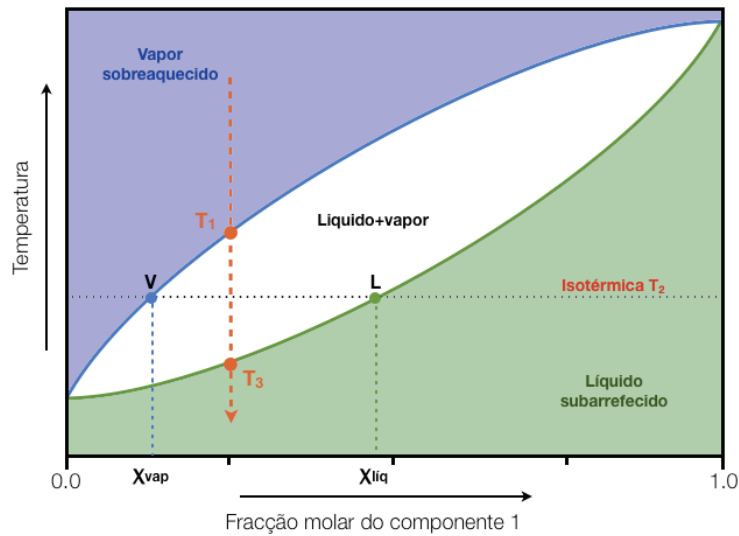


Figura II.3: Diagrama de coexistência gás-líquido de uma mistura zeotrópica, evidenciando as diferentes fases que ocorrem durante um processo de arrefecimento a pressão constante.

Seguindo a seta laranja, a mistura é arrefecida lentamente, mantendo sempre a mesma composição, até à temperatura T_1 – aqui dá-se a formação da primeira gota de líquido, pelo que T_1 corresponde ao ponto de orvalho da mistura. Para cada temperatura compreendida entre T_1 e T_3 , a composição do líquido obtido e do vapor que ainda existe é diferente: note-se o caso da isotérmica T_2 : a esta temperatura, o vapor tem uma concentração de cerca de 18% do componente 1 (x_{vap}), enquanto que o líquido formado é muito mais rico, sendo a sua concentração de quase 50% (x_{liq}). Como indicado pelo diagrama, para outras temperaturas, no entanto, as concentrações são diferentes (apesar de o vapor ser sempre mais rico no componente mais volátil). Isto significa que, durante o processo de arrefecimento, a composição da fase líquida e da fase gasosa está constantemente a mudar. A análise deste diagrama permite também saber que quantidade existe de líquido e de vapor no sistema para uma temperatura constante. É necessário traçar uma linha isotérmica (que una pelo menos os pontos V e L), para obter x_{vap} e x_{liq} ; a fracção molar de vapor (x_{vapor}) e líquido ($x_{liquido}$) pode ser calculada através das expressões:

$$x_{vapor} = \frac{x_{liq} - x_{mix}}{x_{liq} - x_{vap}} \quad \text{Eq. II.1}$$

$$x_{liquido} = \frac{x_{mix} - x_{vap}}{x_{liq} - x_{vap}} \quad \text{Eq. II.2}$$

em que x_{mix} é a fracção molar do componente 1 na composição nominal da mistura.

Depois de se dar a condensação de todo o vapor disponível, chega-se ao ponto de temperatura T_3 (ponto de bolha da mistura) – para temperaturas inferiores a esta, existe apenas líquido subarrefecido, tendo tanto o componente 1 como o componente 2 liquefeitos, e a composição nominal do líquido volta a ser de 25%.

Como foi possível averiguar nesta descrição, contrariamente ao caso das substâncias puras em que as transformações vapor-líquido e líquido-vapor se fazem a temperatura constante se a pressão for mantida constante, no caso das misturas isto não acontece: a condensação ou evaporação a pressão constante implica uma variação de temperatura.

Comportamento da mistura néon-azoto

Depois de compreendido o comportamento fundamental de uma mistura zeotrópica binária, é possível analisar a mistura-alvo deste estudo, ou seja, analisar o diagrama de uma mistura de néon e azoto. O diagrama de coexistência das fases líquida e gasosa é, no entanto, mais complexo que os vistos até agora, devido à particularidade de os dois fluidos não se encontrarem simultaneamente na fase líquida para nenhuma gama de temperaturas. Na Figura II.4 encontra-se o diagrama de coexistência gás-líquido para uma mistura de néon e azoto, calculada teoricamente através do programa REFPROP.

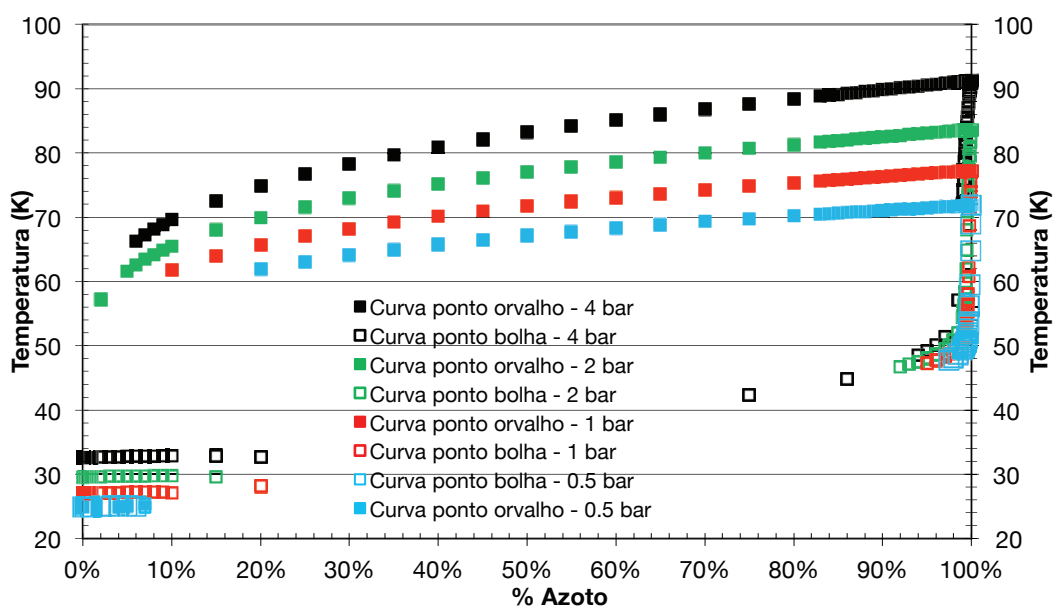


Figura II.4: Diagrama de coexistência gás-líquido para uma mistura binária de néon e azoto, para as pressões de 0.5, 1, 2 e 4 bar. A percentagem de azoto refere-se à fracção molar do mesmo na mistura. Dados REFPROP [5].

Em comparação com os diagramas analisados anteriormente, é notório que este possui algumas descontinuidades na linha *Vaporus*, mas sobretudo ao longo da linha *Liquidus*. Isto deve-se ao facto de o programa utilizado (REFPROP) não conseguir calcular alguns pontos, pois, na gama de temperaturas consideradas, o azoto puro encontra-se na fase sólida, não considerada pelo REFPROP e não abrangida nos seus cálculos, uma vez que trata apenas de fluidos.

Atentando nas curvas para uma pressão constante de 1 bar, é possível perceber facilmente a sua construção. A linha *Vaporus* corresponde à temperatura à qual se inicia a condensação de líquido: olhando para uma “mistura” apenas constituída por néon (extremo esquerdo do gráfico), observa-se a formação da primeira gota de líquido aos 27 K; no caso de uma “mistura” apenas constituída por azoto (extremo direito), a condensação dá-se aos 77 K – ambos os valores de temperatura correspondem aos pontos de ebulição à pressão atmosférica (ver Tabela II.1). Assim, a curva *Vaporus* corresponde à temperatura de ebulição do componente menos volátil, à pressão parcial a que se encontra.

Olhando agora para o conjunto de pontos a 2 bar, é possível observar que o programa prevê a formação de líquido a uma temperatura inferior à do ponto triplo do azoto. Arrefecendo uma mistura com 70% néon a esta pressão, por exemplo, a primeira gota de líquido formar-se-á aos 80 K, com uma concentração de azoto de quase 100 %. Continuando o arrefecimento

até uma temperatura de 58 K, existirá líquido e vapor em equilíbrio: o vapor terá uma concentração de cerca de 2% de azoto, enquanto que o líquido será composto por cerca de 99% azoto. É através deste efeito que se conta obter um líquido composto por néon e azoto abaixo do ponto triplo do azoto.

Regra de fases de Gibbs

É importante saber identificar quantas fases diferentes estão em equilíbrio numa determinada mistura. Existem três condições para as diferentes fases de uma mistura estarem em equilíbrio :

- A temperatura das fases que coexistem é a mesma no equilíbrio;
- Para cada componente, a pressão parcial das suas fases é a mesma;
- O potencial químico de cada componente é igual em todas as fases que coexistem.

Um sistema contendo C componentes em p fases em equilíbrio termodinâmico pode ser completamente descrito caso se saiba a composição de cada fase. Como a soma das fracções molares deve ser igual a 1, basta saber $C - 1$ fracções molares para cada uma das fases, num total de $p(C - 1)$ variáveis do sistema. Também é possível fazer variar a pressão e a temperatura – o sistema tem assim $p(C - 1) + 2$ variáveis intensivas independentes.

No entanto, num sistema em equilíbrio os potenciais químicos de cada componente têm de ser idênticos em todas as fases; assim, as fracções molares de cada componente são dependentes em todas menos uma fase no equilíbrio. Isto reduz o número de variáveis independentes de $C(p - 1)$, fazendo com que o número de variáveis intensivas independentes, ou graus de liberdade do sistema seja dado pela seguinte expressão [11], denominada de regra de fases de Gibbs:

$$F = p(C - 1) + 2 - C(p - 1) = C - p + 2 \quad \text{Eq. II.3}$$

Para uma substância pura, a regra de fases de Gibbs torna-se $F = 3 - p$ visto que apenas existe um componente. Para uma mistura binária, a forma particular da expressão é $F = 4 - p$, pois existem dois componentes na mistura. A Figura II.5 mostra quais os graus de liberdade nas diferentes zonas de um diagrama de fases de uma substância pura e de uma mistura binária.

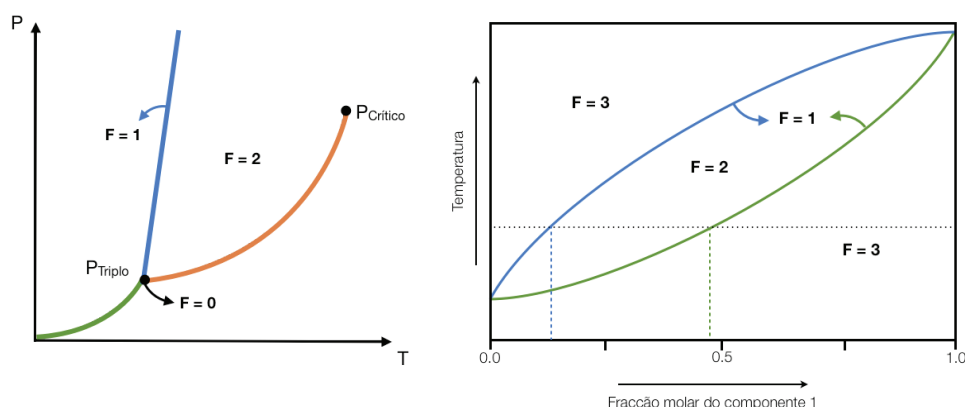


Figura II.5: Comparação do diagrama de fases para uma substância pura e para uma mistura binária, e diferentes graus de liberdade F de cada zona ilustrando a regra das fases de Gibbs.

Quando se trata de uma substância pura, existem três diferentes possibilidades para o número de graus de liberdade. Quando a substância se encontra apenas numa fase (região de vapor, líquido ou sólido), é possível variar a temperatura e a pressão de forma independente, sem que se mude de fase – existem duas variáveis independentes, e portanto, $F = 2$. Quando se caminha ao longo de uma curva de mudança de fases, é apenas possível variar ou a pressão ou a temperatura – a outra variável é definida automaticamente, para que se continue sobre essa curva: tem-se então apenas uma variável independente ($F = 1$). Finalmente, existe apenas uma temperatura e uma pressão exactas para que uma substância permaneça nas três fases simultaneamente – no ponto triplo, o número de graus de liberdade é nulo: a temperatura e a pressão são fixos.

Numa mistura binária, se existir apenas uma fase no equilíbrio, existem três graus de liberdade ($F = 3$): pode-se variar a pressão, a temperatura, e a fracção molar de um dos componentes. Caso haja coexistência de duas fases (líquido e vapor, por exemplo, como ilustrado na Figura II.5), existem dois graus de liberdade.

Quando existe coexistência de três fases numa substância pura, bastam apenas duas variáveis – pressão e temperatura – para descrever esse ponto. No entanto, se for adicionado um gás inerte, como o néon, a uma substância pura com o qual este não reaja quimicamente (por exemplo, o azoto), mas que possa contribuir para a pressão total, é necessária uma nova variável para descrever o sistema, que pode ser a fracção molar de azoto no estado gasoso. Nestas circunstâncias, o que era o ponto triplo de coexistência de azoto nas três fases (vapor, líquido e sólido) torna-se numa linha [11], dependente da pressão, temperatura e da fracção molar – basta fixar uma destas variáveis para que as outras sejam definidas. Assim tem-se $F = 4 - 3 = 1$, o que significa que existe uma variável independente (ou um grau de liberdade).

Com base nesta regra, e na análise do comportamento das misturas binárias zeotrópicas, é possível prever que se possa alterar o ponto triplo do azoto, isto é, obter coexistência de líquido, sólido e vapor a uma temperatura mais baixa que a canónica, retardando a temperatura de solidificação através da diluição de néon no azoto líquido.

Modelo de não-interacção para a mistura néon-azoto

Para que se possa prever, em primeira aproximação, a evolução do sistema néon-azoto para as diferentes composições da mistura, pressões de trabalho e temperaturas, foi necessária a criação de um modelo que permitisse obter uma relação entre a pressão e a temperatura do sistema para uma determinada composição nominal e pressão de enchimento. O modelo desenvolvido pressupõe que não existe interacção entre as moléculas de néon e de azoto, isto é, o modelo não prevê que a introdução de néon na mistura possa influenciar o diagrama de fases do azoto. A existência de uma curva de equilíbrio que não corresponda à prevista poderá indicar que existe uma mudança no diagrama de fases para a mistura, alterando o diagrama de fases do azoto, daí a importância de desenvolver este modelo.

Como se vão estudar as coexistências vapor-vapor, vapor-líquido e vapor-sólido da mistura, existe sempre vapor no sistema, quer este seja de néon ou de azoto. Por esta razão é de extrema importância a medição da pressão e a sua relação com a temperatura a que o sistema se encontra. Visto que o modelo não prevê qualquer interacção, a pressão do sistema a uma dada temperatura é obtida através da soma das pressões parciais de cada componente. Definiram-se cinco estados possíveis do sistema, apresentados por ordem decrescente de temperatura à qual podiam ser observadas:

1. Existência de néon no estado gasoso e azoto no estado gasoso;
2. néon no estado gasoso e azoto na curva de saturação líquido-vapor;
3. néon no estado gasoso e azoto na curva de saturação sólido-vapor;
4. néon na curva de saturação líquido-vapor e azoto na curva de saturação sólido-vapor;
5. néon na curva de saturação sólido-vapor (pressão de vapor do azoto desprezável).

Começa-se por definir a pressão de enchimento do sistema à temperatura ambiente e a percentagem de néon que compõe a mesma. O número de moles total pode ser calculado através da lei dos gases ideais, pois inicialmente todos os volumes estão à temperatura ambiente; sabendo a composição nominal da mistura tem-se acesso ao número de moles de cada substância. O conhecimento dos volumes quentes e frios do sistema (definidos em III.2.2 e ilustrados na Figura II.6) é necessário, uma vez que a pressão é medida à temperatura ambiente, não sendo possível isolar a célula de modo a ter apenas um volume frio. Durante as experiências, considera-se um sistema com dois volumes a duas temperaturas diferentes, como ilustrado abaixo.

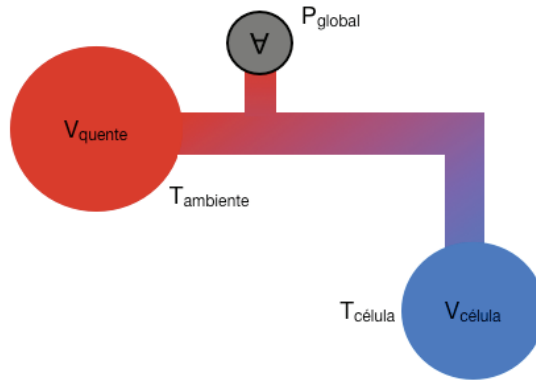


Figura II.6: Esquema dos volumes considerados no modelo, em que V_{quente} diz respeito aos volumes à temperatura ambiente e $V_{célula}$ corresponde ao volume frio da célula de pressão.

Para a primeira parte, de mais elevada temperatura, onde tanto o néon como o azoto se encontram no estado gasoso, a pressão $P_{Ne\ G+N2\ G}$ do sistema para uma dada temperatura fria T é dada através de uma série de cálculos auxiliados pelo REFPROP [5]. Para uma pressão P , é calculado o número de moles que se encontram no volume V_{quente} , permitindo o cálculo da densidade no volume da célula:

$$n_{quentes} = \frac{P \times V_{quente}}{R \times T_{ambiente}} \quad \text{Eq. II.4}$$

$$\rho_{célula} = \frac{n_{frias}}{V_{célula}} = \frac{n_{total} - n_{quentes}}{V_{célula}} \quad \text{Eq. II.5}$$

Utilizando a pressão e a densidade, é possível calcular a temperatura da célula, através do programa REFPROP. Isto apenas é possível pois esta aplicação aceita misturas como *input* de fluido de trabalho:

$$T_{célula}(P) = T_{REFPROP}(\text{"composição mistura"}, P, \rho_{célula}(P)) \quad \text{Eq. II.6}$$

Obtém-se assim a dependência $T(P_{Ne\ G+N2\ G})$ que, através de função *VLookup* do Excel, foi transformada em $P_{Ne\ G+N2\ G}(T)$.

Para a segunda parte (néon gasoso, azoto líquido), a pressão total é calculada como sendo a soma das pressões parciais: a pressão de saturação do azoto e a pressão do néon, considerado como um gás ideal distribuído num volume à temperatura ambiente e num volume frio (célula). A pressão de vapor do azoto é dada pela sua curva de saturação líquido-vapor, que se pode obter com o REFPROP:

$$P_{Ne\ G+N2\ L} = P_{Ne\ G} + P_{L-V\ N2} = \frac{n_{Ne} \times R}{\frac{V_{quente}}{T_{ambiente}} + \frac{V_{célula}}{T_{célula}}} + P_{REFPROP}("Azoto", T_{célula}) \quad \text{Eq. II.7}$$

A terceira zona considerada (néon gasoso, azoto sólido) é bastante semelhante à descrita acima, apenas diferindo no facto de não ser possível obter a curva de saturação sólido-vapor do azoto através de REFPROP, que apenas trabalha com fluidos. Assim, obteve-se esta curva através de um ajuste $P(T)$ analítico, utilizando os pontos de coexistência sólido-vapor existentes na literatura [12]:

$$P_{Ne\ G+N2\ S} = \frac{n_{Ne} \times R}{\frac{V_{quente}}{T_{ambiente}} + \frac{V_{célula}}{T_{célula}}} + P_{S-V\ N2}(T_{célula}) \quad \text{Eq. II.8}$$

A partir da quarta zona considerada (néon líquido, azoto sólido), o néon começa a condensar, enquanto que o azoto permanece em equilíbrio sólido-vapor.

$$P_{Ne\ L+N2\ S} = P_{L-V\ Ne} + P_{S-V\ N2} = P_{REFPROP}("Néon", T_{célula}) + P_{S-V\ N2}(T_{célula}) \quad \text{Eq. II.9}$$

Finalmente, para a zona de mais baixas temperaturas, o néon solidifica em equilíbrio com o seu vapor. Apesar de existir ainda azoto em equilíbrio sólido-gás, a sua pressão de vapor é de tal modo reduzida que se considerou desprezável. A curva de coexistência sólido-vapor do néon foi obtida através de um ajuste $P(T)$ analítico, utilizando os pontos de *Ramírez et al.* [13]:

$$P_{Ne\ S} = P_{S-V\ Ne}(T_{célula}) \quad \text{Eq. II.10}$$

O resultado obtido dos cálculos para as cinco situações diferentes encontra-se representado na Figura II.7.

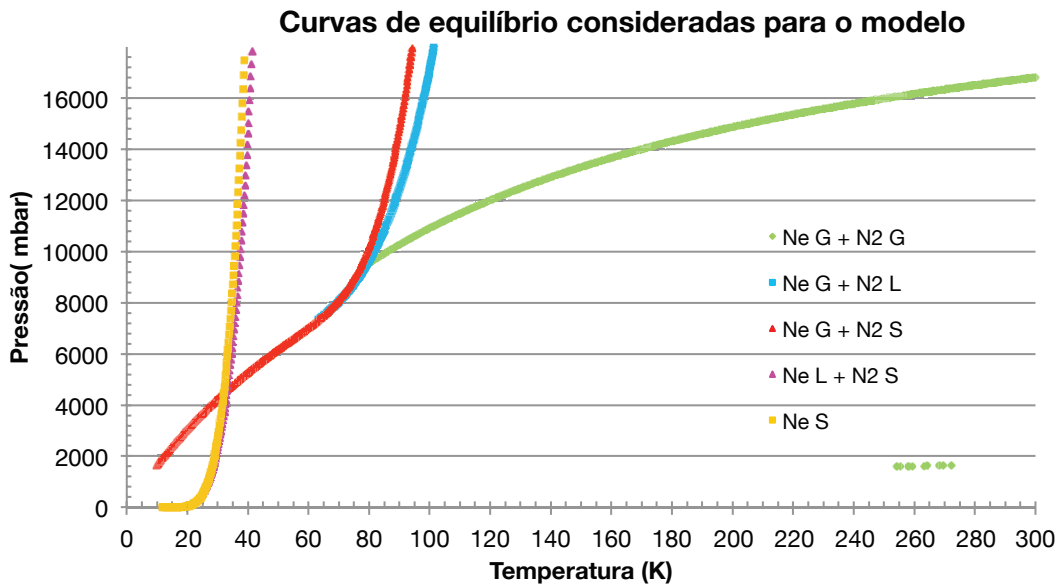


Figura II.7: Modelo de não-interacção para a mistura néon-azoto. As cinco curvas representam os cinco estados definidos para cálculo da pressão de vapor da mistura em função da temperatura.

Todas estas curvas foram calculadas para uma gama de temperaturas compreendida entre os 10 e os 300 K, para que se possa calcular o modelo para qualquer pressão de enchimento e percentagem de néon, como se explica de seguida. O gráfico representado acima não corresponde ainda a um diagrama P(T) para a mistura de néon e azoto – por exemplo, para uma pressão de 14 bar, existem cinco curvas com cinco temperaturas diferentes. Falta, portanto, definir qual o percurso “seguido” pela mistura, que é o percurso que minimiza a pressão total. Assim, o modelo final é calculado a partir das curvas anteriormente definidas, com condições para que a pressão seja sempre a menor possível. Estas funcionalidades foram automatizadas numa folha Excel para que se possa calcular facilmente o modelo para qualquer pressão de enchimento e composição. O resultado final encontra-se na Figura II.8.

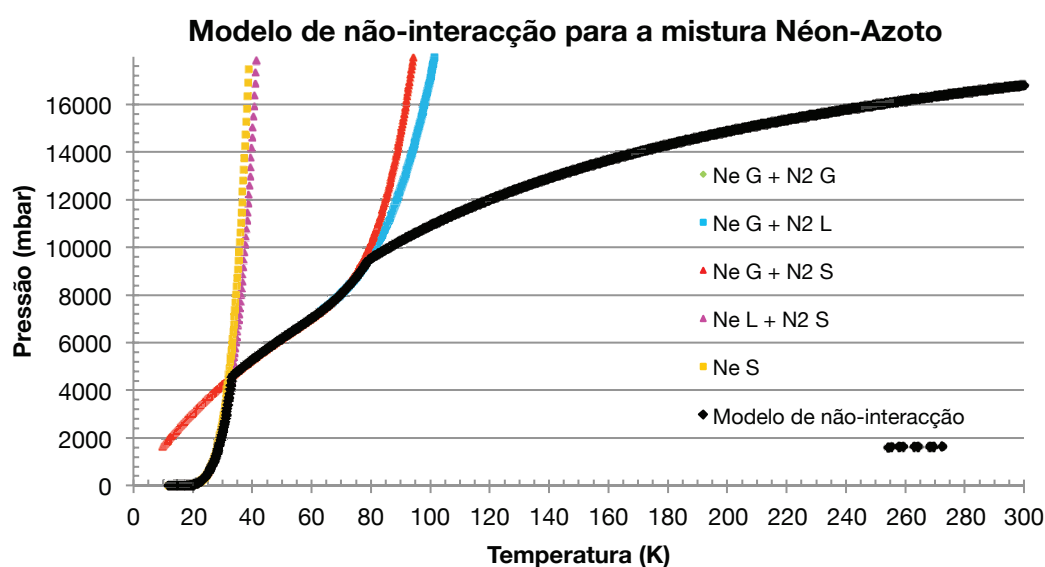


Figura II.8: Modelo de não-interacção para a mistura de néon e azoto, para uma determinada pressão de enchimento e composição.

II.2 Análise da composição de uma mistura gasosa

Quando se trabalha com uma mistura de dois elementos no estado gasoso, como foi o caso deste estudo, é importante saber qual a composição de cada mistura utilizada, *i.e.*, qual a concentração de néon (e consequentemente de azoto) existentes no sistema, uma vez que se espera que toda a dinâmica e diagramas de fase da mistura mude com a composição. Assim, torna-se necessária a construção de um dispositivo que permita medir a composição da mistura que está a ser objecto de estudo. Esta informação é útil por duas razões: por um lado, é necessário confirmar que a composição da mistura corresponde à sua composição nominal, ou seja, que a mistura feita através de pressões parciais foi efectuada correctamente; por outro lado, quando a mistura for arrefecida e existir condensação de matéria, a composição da fase gasosa irá alterar-se. Assim, um analisador da composição da mistura na sua fase gasosa torna-se fundamental.

O dispositivo escolhido para o efeito foi denominado “catarómetro” ou *thermal conductivity detector*. O nome inglês *katharometer* vem do grego *katharos*, que significa “puro”, devido à sua função inicial de medir a pureza do ar [14]. Este dispositivo mede a composição, em fracção molar, de uma mistura gasosa através da análise da sua condutividade térmica. É um dos dispositivos mais usados, pois apesar de não ter uma sensibilidade muito elevada (10^{-2} - $10^{-3}\%$), é apreciado devido à sua universalidade: pode ser usado com praticamente qualquer composto gasoso [15, 16], desde que seja adequadamente calibrado.

Um elemento resistivo, quando aquecido pela passagem de corrente eléctrica, troca calor com o ambiente que o envolve: esta troca de calor pode ser realizada através de condução, convecção ou radiação. No entanto a radiação é desprezável na gama de temperaturas considerada, pelo que seria apenas pertinente considerar este mecanismo para um filamento aquecido até ao rubro. A convecção pode ser minimizada colocando o elemento resistivo axialmente num tubo, como ilustrado na Figura II.9.

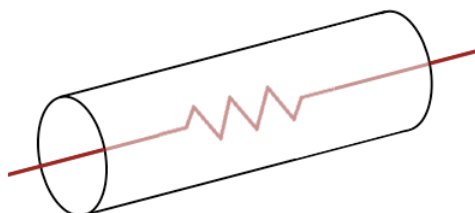


Figura II.9: Esquema de colocação de um elemento resistivo axialmente num tubo fino, para minimizar efeitos de convecção.

Para que a convecção seja minimizada, é necessário que as paredes do tubo não se encontrem muito longe do elemento resistivo (Figura II.9): o tubo ou cavidade onde se coloca axialmente o elemento resistivo deve ter um diâmetro interno da mesma ordem de grandeza que as dimensões da resistência, para que a distância resistência-paredes seja reduzida.

Tendo em conta que a gama de temperaturas utilizada torna a radiação desprezável, e foram tomadas precauções de projecto para minimizar a convecção, o mecanismo de troca de calor importante no catarómetro é a condutividade térmica. Por esta razão, é conveniente explorar este fenómeno nos gases e quais os factores que o influenciam.

Condutividade térmica em gases ideais

De acordo com a teoria cinética dos gases, a condutividade térmica k de um gás é dada por [17]:

$$k = \frac{1}{3} c_v \rho \bar{c} \lambda_{lpm} \quad \text{Eq. II.11}$$

em que ρ é a densidade molar, \bar{c} é a velocidade média das moléculas, λ_{lpm} é o livre percurso médio das partículas e c_v é o calor específico molar a volume constante. Para um gás à temperatura ambiente e sujeito a pressões não muito elevadas, no regime viscoso, pode-se obter uma expressão para k utilizando as propriedades do gás ideal, que dependa da temperatura T , massa molar M e da pressão P . Considera-se que $c_v \propto R$, e que a densidade pode ser escrita como

$$\rho = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad \text{Eq. II.12}$$

A velocidade molecular média pode ser reescrita como

$$\bar{c} \propto \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{Eq. II.13}$$

e que M é a massa molar. O livre percurso médio de uma partícula, no regime viscoso, pode ser dado por

$$\lambda_{lpm} = \frac{1}{N\sigma} = \frac{RT}{N_a P \sigma} \quad \text{Eq. II.14}$$

onde N é o número de moléculas por unidade de volume, σ é a secção eficaz de colisão e N_a corresponde ao número de Avogadro. Deste modo é possível reescrever a expressão para a condutividade térmica k , substituindo os resultados obtidos na expressão II.11:

$$k \propto R \times \frac{P}{RT} \times \sqrt{\frac{T}{M}} \times \frac{RT}{N_a P \sigma} \Leftrightarrow k = C \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{1}{\sigma} \quad \text{Eq. II.15}$$

em que C é uma constante. Constata-se que a condutividade térmica de um gás ideal nas condições normais varia com a temperatura e inversamente com a sua massa molar e com a sua secção eficaz de colisão. Observa-se também que nestas condições a condutividade térmica do gás é independente da pressão.

Apesar de as massas moleculares do néon e do azoto serem semelhantes (20 g/mol para o néon e 28 g/mol para o azoto), o facto de o azoto ser uma molécula diatómica faz com que a sua secção eficaz de colisão seja muito superior à do néon, daí a sua condutividade térmica para uma dada temperatura seja significativamente inferior à do néon. Por exemplo, a 300 K e 1 bar, $k(N_2) = 25.8 \text{ mW/m.K}$ e $k(Ne) = 48.3 \text{ mW/m.K}$.

Condutividade térmica em misturas gasosas

A condutividade térmica de uma amostra composta por vários gases é influenciada por dois factores-chave: a temperatura do gás e a sua composição. Uma mistura de néon e azoto, por exemplo, tem uma condutividade térmica que varia consoante a fracção molar de néon e a temperatura: a Figura II.10 e a Figura II.11 ilustram estas propriedades. Como explicado na secção anterior, a variação com a pressão é muito reduzida.

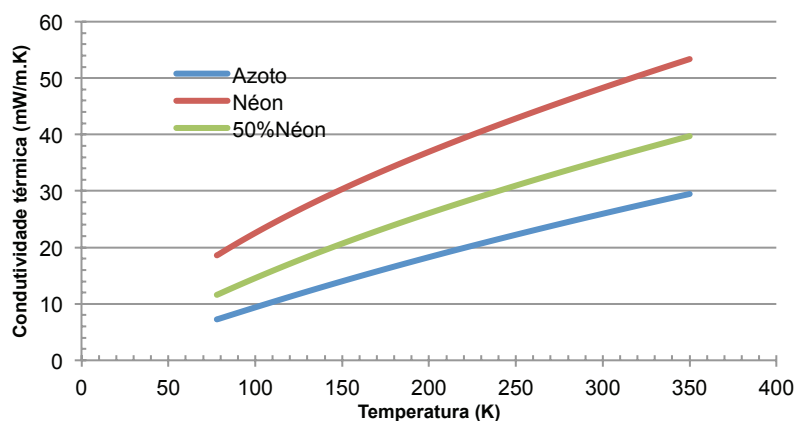


Figura II.10: Condutividade térmica, para uma pressão de 1 bar, do azoto e néon puros, e para uma mistura de 50% néon, em função da temperatura da amostra gasosa. Dados REFPROP [5].

Para calcular a condutividade térmica de uma mistura gasosa, existem vários métodos, que podem ir do simples ao (muito) complexo, como todos os cálculos relacionados com coeficientes de transporte. Para uma mistura binária, uma primeira aproximação consiste em utilizar a condutividade dos dois gases que a constituem, à mesma temperatura, e somar a contribuição de cada um para a condutividade térmica da mistura de acordo com a composição da mesma:

$$k_{mix} = xk_1 + (1 - x)k_2 \quad \text{Eq. II.16}$$

em que x corresponde à fracção molar do componente com condutividade térmica k_1 na mistura. No entanto, existem teorias mais complexas e precisas de calcular a condutividade térmica em misturas gasosas, como a utilizada pela aplicação REFPROP e cujos resultados são ilustrados na Figura II.11, que conduzem a um afastamento da simples linearidade implicada pela equação precedente.

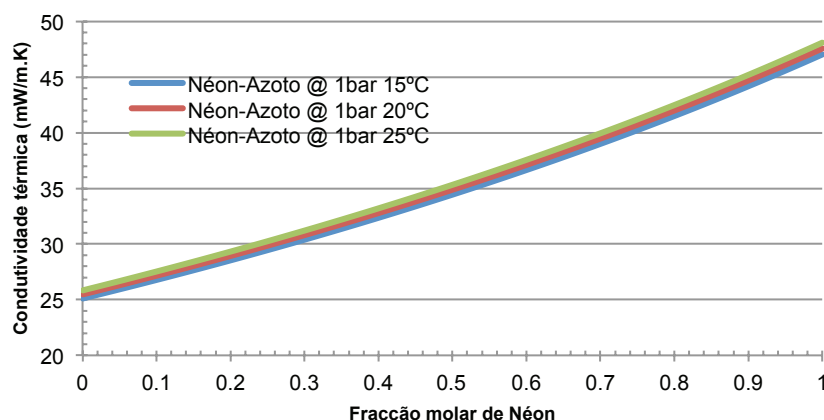


Figura II.11: Condutividade térmica de uma mistura gasosa de néon e azoto em função da fracção molar de néon, a 1 bar e para as temperaturas de 15, 20 e 25 °C. Dados REFPROP [5].

O gráfico ilustrado acima mostra que a medição da condutividade térmica de uma mistura, a temperatura constante, pode-se traduzir numa medição da sua composição, que se mostra relativamente insensível à pressão. É neste princípio que se baseia o funcionamento do catarómetro: fixando a temperatura de uma mistura gasosa e a sua pressão, a condutividade

térmica apenas varia com a fracção molar de néon presente na mistura. Por esta razão, é frequente dar-se o nome de “detector de condutividade térmica” a este dispositivo.

Princípio de Funcionamento do Catarómetro

O princípio de funcionamento de um catarómetro baseia-se na troca de calor de um sensor com o gás que o envolve: variações na condutividade da amostra gasosa levam a trocas de calor diferentes, o que se traduz em variações da temperatura do sensor.

É utilizado um elemento resistivo, cujo valor da resistência depende da temperatura, *i.e.*, um termómetro resistivo. Este elemento deverá ser sobreaquecido por uma corrente eléctrica elevada (por oposição a uma corrente reduzida, que serve apenas para medição), de maneira a que a temperatura do sensor seja muito superior à temperatura da vizinhança, *i.e.*, do bloco metálico onde o sensor está inserido. Deste modo, a troca de calor entre o sensor e a vizinhança pode ser descrito por uma equação simples como a que se segue:

$$\dot{Q} = UA_s(\theta - \theta_{viz}) \quad \text{Eq. II.17}$$

onde \dot{Q} é a taxa de calor transferido, θ é a temperatura do sensor e θ_{viz} é a temperatura da vizinhança. O factor UA_s vai depender do modo de transferência de calor, seja ele condução, convecção, ou uma combinação dos dois. Além disso, o factor UA_s também depende do gás que envolve o sensor: deste modo, a medição de $\theta - \theta_{viz}$ permite obter informação acerca do gás existente.

No entanto, na maioria dos casos, não se deseja uma medição absoluta, mas sim diferencial, normalmente em relação a uma célula de referência cuja condutividade térmica se conhece com precisão. Assim, um catarómetro típico é constituído por duas câmaras, uma para a amostra gasosa a analisar e a outra para o gás de referência [16, 18], conforme se observa na Figura II.12.

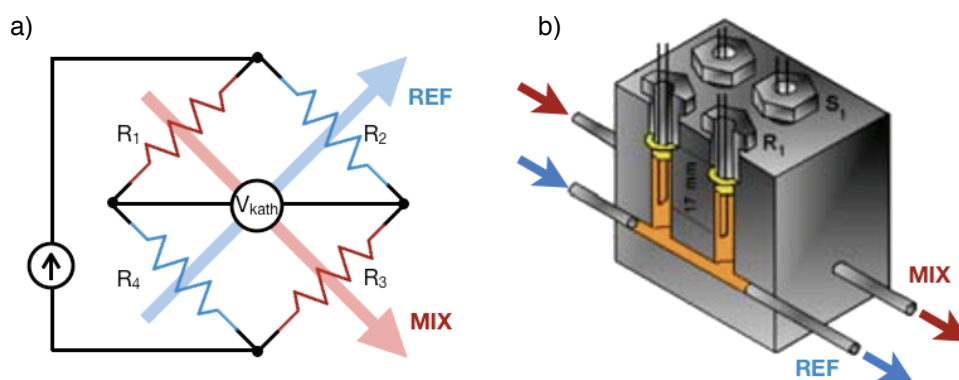


Figura II.12: a) Esquema da ponte de Wheatstone que constitui o circuito do catarómetro. As vermelho encontram-se as resistências que ficam em contacto com a mistura a analisar e a azul estão as resistências em contacto com o gás de referência; b) Esquema do catarómetro, ilustrando as câmaras de referência e medição com os respectivos sensores [19].

No caso do dispositivo projectado, foi utilizada uma montagem em ponte de Wheatstone, que permite uma medição diferencial das diferenças de temperatura. Optou-se por utilizar um dispositivo com 4 sensores iguais em vez dos habituais 2 sensores com duas

resistências para completar a ponte, uma vez que esta escolha lhe confere maior estabilidade, e a resposta da ponte é ampliada [16, 18, 20]. Para tal utiliza-se uma célula de referência, com um gás puro de condutividade térmica conhecida, onde são colocados dois sensores resistivos, R_2 e R_4 . Na outra célula, a célula de medição, existe a mistura de gás (mistura entre o gás de referência e o outro gás, formando uma mistura binária) numa qualquer composição molar, onde são colocados os outros dois sensores resistivos: R_1 e R_3 .

Quando as câmaras de medição e de referência contêm o mesmo gás, a ponte está equilibrada ($V_{kath} = 0$): todos os sensores “vêm” o mesmo gás e trocam calor à mesma taxa, sobreaquecendo até à mesma temperatura, *i.e.*, à mesma resistência de equilíbrio. Quando se insere na câmara de medição uma mistura constituída pelo gás de referência e outro gás conhecido, a condutividade térmica do gás muda, o que conduz a alterações da temperatura e da resistência dos sensores de medição, registando-se um desequilíbrio na ponte, observável através de uma diferença de potencial ($V_{kath} \neq 0$). Nota-se que a simetria do conjunto implica que $R_1 = R_3$ e $R_2 = R_4$, com uma consequência imediata: a corrente que passa no ramo R_1 - R_4 é igual à que passa no ramo R_2 - R_3 . Este facto permitirá mais tarde calcular facilmente o desequilíbrio V_{kath} .

O catarómetro pode ser operado com tensão ou corrente constante; a escolha de se construir um dispositivo que opere com corrente constante deveu-se ao facto de este melhorar o tempo de vida do sistema e de se obter uma maior sensibilidade [18].

A temperatura do sensor, e consequentemente a sua resistência dependem da transferência de calor que este realiza dentro da câmara existente no bloco. Um catarómetro é projectado de modo a que a transferência de calor do elemento sensor seja feita principalmente através da condução térmica no gás, em detrimento da convecção. Tal objectivo é atingido colocando o sensor verticalmente, concêntrico com a cavidade cilíndrica que o alberga, que deverá ser de reduzido diâmetro para minimizar correntes de convecção [18, 21]. Como foi já referido, visto que a pressão não altera a condutividade térmica mas afecta os processos de convecção [14, 18, 21], uma mudança na temperatura do sensor devido a mudanças de pressão deverá indicar que as perdas de calor por convecção têm um papel importante nas transferências de calor com o meio.

Equação para o sinal de saída do Catarómetro

Foi já referido que o catarómetro faz uso das diferenças de condutividade térmica dos gases, sendo esta a propriedade a partir da qual se pode obter a composição de uma mistura binária analisada. Mas como é que a condutividade térmica de uma mistura, a sua composição, e a tensão de desequilíbrio V_{kath} se relacionam?

A geometria da Figura II.12b), em que os sensores se encontram protegidos do fluxo de gás que entra na câmara, minimiza os efeitos da convecção forçada devido a um movimento global do gás. É por esta razão que existem cavidades especiais ou “chaminés” onde os sensores estão alojados. Apesar desta precaução, não se pode desprezar *a priori* os efeitos da convecção natural devido às variações na densidade do gás, provenientes das variações na sua temperatura. Assim, pode-se utilizar a lei simples descrita anteriormente para quantificar as trocas de calor entre o sensor e a vizinhança:

$$\dot{Q} = UA_s(\theta - \theta_{viz}) \quad \text{Eq. II.17}$$

em que A_s é a área do sensor e U pode ser simplesmente $\frac{k_{gás}}{L}$ se o processo for de condução térmica, ou mais complexo ou empírico caso existam processos de convecção. O sensor é aquecido com uma corrente constante, de modo a que a potência dissipada por efeito de Joule no estado estacionário é dada por:

$$\dot{Q} = i_0^2 R_\theta = U A_s (\theta - \theta_{viz}) \quad \text{Eq. II.18}$$

em que i_0 é a corrente eléctrica que atravessa o sensor e R_θ é a resistência do mesmo. No caso dos sensores resistivos que utilizam a variação da resistividade dos metais puros com a temperatura, numa gama de temperaturas não muito extensa, pode-se escrever

$$R_\theta = R_0 (1 + \alpha \theta) \quad \text{Eq. II.19}$$

em que R_0 é a resistência do sensor a 0 °C, α é o coeficiente de temperatura do metal (por exemplo, $\alpha = 3.85 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a platina, ver Anexos) e θ é a temperatura do sensor em °C.

Se a vizinhança, neste caso o bloco de cobre, estiver à temperatura θ_{viz} e o sensor estiver à temperatura θ devido ao aquecimento por efeito de Joule, tem-se que:

$$R_\theta = R_0 (1 + \alpha \theta) \quad \text{e} \quad R_{\theta_{viz}} = R_0 (1 + \alpha \theta_{viz})$$

Rearranjando as equações acima em função de θ e de θ_{viz} obtém-se:

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_\theta}{R_0} - 1 \right) \quad \text{e} \quad \theta_{viz} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_{\theta_{viz}}}{R_0} - 1 \right)$$

A partir deste resultado pode-se obter $\theta - \theta_{viz}$:

$$\theta - \theta_{viz} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_\theta}{R_0} - 1 \right) - \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_{\theta_{viz}}}{R_0} - 1 \right) = \frac{1}{\alpha R_0} (R_\theta - R_{\theta_{viz}}) \quad \text{Eq. II.20}$$

Substituindo este resultado na Eq. II.17, obtém-se:

$$i_0^2 R_\theta = U(k) A_s (\theta - \theta_{viz}) = \frac{U(k) A_s}{\alpha R_0} (R_\theta - R_{\theta_{viz}}) \quad \text{ou} \quad B R_\theta = U(k) (R_\theta - R_{\theta_{viz}}) \quad \text{Eq. II.21}$$

Definindo $B = i_0^2 \alpha R_0 / A_s$, esta última equação conduz a:

$$R_\theta = \frac{R_{\theta_{viz}}}{1 - \frac{B}{U(k)}} \quad \text{Eq. II.22}$$

Obtém-se assim uma relação que dá a resistência do sensor em função do coeficiente de troca de calor U , que por sua vez dependerá directamente da condutividade térmica da mistura ou do gás puro no caso da transferência de calor ser feita por pura condução.

Devido à simetria do sistema ilustrada na Figura II.12:

$$R_1 = R_3 = \frac{R_{\theta_{viz}}}{1 - \frac{B}{U_{MIX}}} \quad \text{e} \quad R_2 = R_4 = \frac{R_{\theta_{viz}}}{1 - \frac{B}{U_{REF}}} \quad \text{Eq. II.23}$$

e que a corrente eléctrica é igual para os dois ramos:

$$V_{kath} = i_0 (R_1 - R_2) = i_0 R_{\theta_{viz}} \left[\frac{1}{1 - \frac{B}{U_{MIX}}} - \frac{1}{1 - \frac{B}{U_{REF}}} \right] \quad \text{Eq. II.24}$$

Através desta equação é possível relacionar a diferença de potencial observada, que é o sinal de saída do catarómetro, com a resistência dos sensores de referência e de medição, e com os coeficientes de troca do gás de referência e da mistura gasosa a analisar.

Como já foi mencionado, existe outra dificuldade relativamente à determinação destes coeficientes de troca de calor: apesar de se relacionarem com a condutividade térmica, são fortemente dependentes das características geométricas do sistema e dos efeitos de convecção, não sendo fiável o seu cálculo analítico para o sistema em questão [22]. Assim, determinaram-se experimentalmente os coeficientes de troca de calor para os gases puros néon e azoto (cf. Capítulo IV.1.1), a partir dos quais se extrapolaram os coeficientes para todas as concentrações intermédias, assumindo uma relação linear entre a composição e o coeficiente, tal como o modelo simples usado para a condutividade (ver secção Condutividade térmica em misturas gasosas). Deste modo, U_{REF} é o coeficiente de troca entre os elementos resistivos de referência e o gás de referência (o azoto), enquanto que U_{MIX} é o coeficiente de troca entre os elementos da câmara de medição e a amostra gasosa, e é escrito como:

$$U_{MIX} = xU_{Ne} + (1 - x)U_{N_2} \quad \text{Eq. II.25}$$

em que x é a fracção molar de néon presente na amostra, U_{Ne} é o coeficiente de troca de calor entre os sensores e o néon e U_{N_2} é o coeficiente de troca de calor entre os sensores e o azoto.

II.3 Célula tipo termossifão

Antes da elaboração desta dissertação, já haviam sido realizados alguns estudos com misturas de néon e azoto no laboratório de Criogenia [23], utilizando uma célula limitada em pressão e homogênea em temperatura [24]. Os resultados obtidos mostraram as limitações desta célula, pelo que se decidiu construir uma nova célula: esta deve poder resistir a pressões de trabalho de até 25 bar, e deve possibilitar medições de condução térmica ou outros processos de transferência de calor, que se esperam diferentes consoante existam diferentes fases na célula.

A célula construída apostou sobre um mecanismo de transferência de calor tipo termossifão, em que as fases líquida e gasosa de um fluido de trabalho coexistem, mudando constantemente de fase [25]. Na Figura II.13 encontra-se representado o esquema de uma célula deste tipo, assim como o mecanismo de transferência de calor em causa. A célula é constituída por um condensador, uma zona que permite o isolamento térmico entre duas zonas, às vezes chamada de zona adiabática, e por um evaporador. O condensador e o evaporador são zonas com boa condutividade e homogeneidade térmica, sendo normalmente construídos em cobre; a zona adiabática tem o propósito de desacoplar termicamente as duas peças de cobre, sendo por isso de aço inoxidável ou outro material com uma condutividade térmica reduzida.

Um dos requisitos para o funcionamento de um termossifão deste tipo é que o condensador, isto é, a parte mais fria, deve ser a parte mais alta do dispositivo.

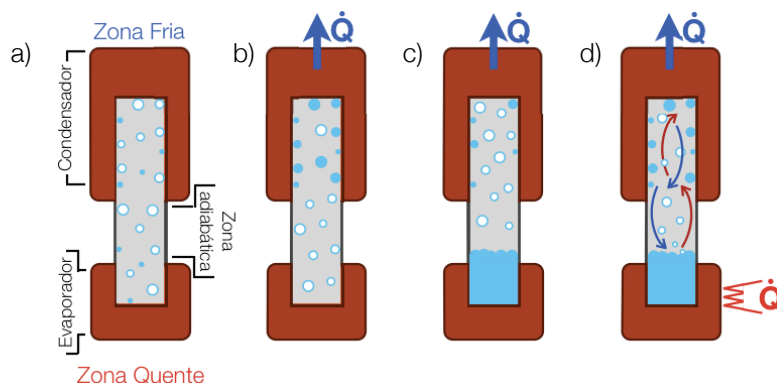


Figura II.13: Esquema de funcionamento típico de um termossifão criogénico: a) Início do funcionamento do termossifão, apenas com gás no seu interior; b) O líquido começa a condensar no condensador (zona mais fria) em equilíbrio com o gás; c) Forma-se líquido suficiente para que possa escorrer pela zona adiabática e chegar ao evaporador; d) Ao aquecer o dispositivo por baixo, dá-se evaporação de líquido e condensação do vapor que sobe para o condensador: assim, aproveitando o calor latente de evaporação, o calor é transportado de modo muito eficaz para o condensador.

No âmbito deste trabalho, uma célula deste tipo parece ser uma boa solução para investigar o comportamento das misturas de néon e azoto por várias razões: pode ser realizada com um tamanho reduzido e é de fácil acoplamento ao criorefrigerador (visto que existe no laboratório um com as características necessárias), e permite a detecção de queda de líquido no evaporador. Assim, a formação de líquido numa mistura poderia ser detectada através de uma descida abrupta de temperatura no evaporador ou base. Adicionalmente, visto que a condução térmica através da zona adiabática é reduzida, é possível averiguar a existência de uma fase líquida através do efeito termossifão, visto que este é um método muito mais eficaz de transferência de calor. Assim, a existência de líquido em equilíbrio com o gás seria caracterizada

por uma troca de calor bastante eficiente, enquanto que no caso da existência de sólido na célula, este ficaria colado às paredes do condensador aquando da solidificação; deste modo a convecção seria muito mais reduzida que no caso do líquido, traduzindo-se numa troca de calor aproximável à condução através das paredes da zona adiabática.

Existe ainda um outro constrangimento/requisito para o estudo das misturas-alvo deste projecto, que se prende com as pressões de trabalho que o sistema deverá ser capaz de aguentar. As misturas de néon e azoto foram realizadas no estado gasoso, à temperatura ambiente. Normalmente, para aumento da quantidade de matéria disponível para condensar é usado um volume grande (quando comparado como volume da célula) à temperatura ambiente. Deste modo é possível ter maior quantidade disponível sem que seja necessário utilizar pressões elevadas. Seria então desejável ter um volume grande à temperatura ambiente para que exista uma elevada quantidade de matéria, o que se traduz numa quantidade de líquido detectável. No entanto, a existência dum grande volume pode induzir erros significativos sobre a concentração da mistura na célula. Isto pode acontecer se a concentração inicial for mal medida à temperatura ambiente, ou se existir destilação de um elemento em detrimento do outro a baixas temperaturas, fazendo com que a concentração inicial mude no volume grande. Para minimizar estes potenciais problemas, optou-se por ter volumes à temperatura ambiente de tamanho reduzido, sendo assim necessário trabalhar a pressões elevadas para manter detectável a quantidade de líquido formada.

Aparte as considerações que devem ser feitas quanto ao dimensionamento mecânico e térmico da célula, definiu-se a forma da mesma, sendo uma modificação de um termossifão. Esta encontra-se ilustrada na Figura II.14. O condensador tem um volume elevado para que a célula seja menos sensível aos volumes existentes à temperatura ambiente, ao passo que o evaporador tem um volume pequeno para que a sua inércia térmica seja reduzida. Os pormenores técnicos serão dados e explicados na secção III.2.1.

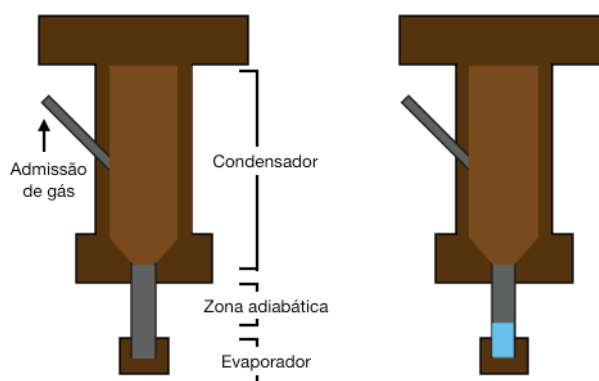


Figura II.14: Ilustração da forma da célula tipo termossifão modificada que foi concebida para os estudos a baixas temperaturas.

III. Parte experimental

A primeira parte deste capítulo diz respeito ao dimensionamento, projecto e construção do catarómetro. É também descrita a montagem experimental do dispositivo e os procedimentos e testes realizados, necessários à sua calibração. Na segunda parte, é descrito o sistema utilizado para o estudo das misturas realizado a baixas temperaturas, incluindo o dimensionamento e construção da célula tipo termossifão.

III.1 Analisador de composição em fase gasosa (Catarómetro)

III.1.1 Dimensionamento e construção do dispositivo

A concepção e dimensionamento do catarómetro obedeceu a alguns requisitos inerentes às características do laboratório, ou seja, foi necessário criar um dispositivo que fosse de fácil integração num painel de válvulas para a gestão de gás que já existia, que fosse robusto e que pudesse ser utilizado com várias misturas binárias, e não apenas para misturas de néon e azoto.

O resultado foi um dispositivo inspirado nos descritos na literatura, com a aparência ilustrada na Figura III.1. O catarómetro é composto por um bloco maciço de cobre contendo duas câmaras: uma para o gás de referência e outra para a amostra de composição desconhecida. Cada câmara tem duas “chaminés”, onde são colocados os sensores. À saída das câmaras soldaram-se dois tubos de aço inoxidável, com as mesmas dimensões que os usados no painel de válvulas.

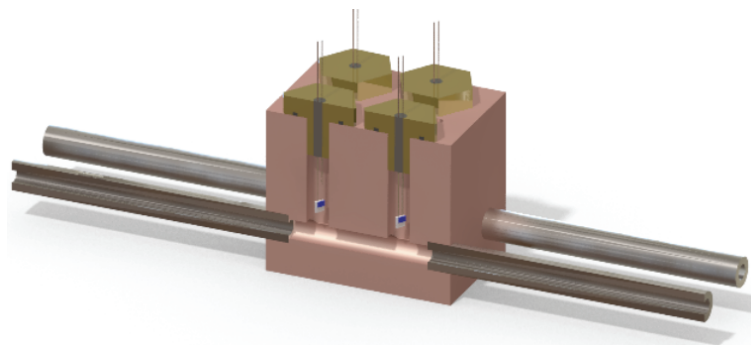


Figura III.1: Vista em corte do bloco de cobre do catarómetro, desenhado em *SolidWorks*®, evidenciando uma das câmaras, onde é possível observar as ligações para admissão de gás, com os parafusos e sensores devidamente colocados.

Este bloco foi projectado e construído em cobre devido às suas propriedades térmicas. É fundamental ter estas propriedades em consideração pois será necessário aquecer o bloco de cobre a uma temperatura constante [16, 18, 21], e é desejável que essa temperatura se homogeneíze rapidamente, o que justifica a utilização de um metal com elevada condutividade térmica. É também necessário que o volume das câmaras onde se encontram os sensores seja reduzido, para que a temperatura do gás no seu interior seja homogénea e para minimizar a formação de correntes de convecção [21]: o volume de cada câmara é inferior a $1,6 \text{ cm}^3$.

A ligação das câmaras ao painel de gestão de gás é feita através de 4 tubos de aço inoxidável com diâmetro externo de ¼ de polegada; a existência de 4 tubos em vez de apenas ter 2, um para cada câmara, tem duas razões de ser: por um lado, é desejável que o sistema seja o mais simétrico possível, e a existência de 4 tubos permite que o catarómetro seja usado não só no modo de difusão (em que a velocidade do gás é nula), como poderá ser também usado no modo *flow through*, em que o gás atravessa continuamente o sistema, com uma velocidade não desprezável. Como apenas se usou o catarómetro no modo de difusão, dois dos tubos foram selados e funcionaram como fim-de-linha. Note-se que, devido à geometria escolhida com os elementos resistivos protegidos do fluxo principal de gás, o catarómetro tem todas as condições para funcionar correctamente no modo *flow through*.

Os quatro elementos sensores utilizados no catarómetro são resistências de filme fino de platina, com uma resistência de 100 Ω a 0 °C e coeficiente de temperatura $\alpha=3.85 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (ver Anexos). Estas resistências funcionam como elemento de aquecimento por efeito de Joule e como termómetro: a temperatura é obtida através da medição da resistência eléctrica, usando uma recta de calibração.

Como a troca de calor por condução e convecção que os elementos resistivos fazem com o gás depende fortemente da geometria dos mesmos [16, 18], observaram-se várias resistências ao microscópio óptico (Figura III.2) por forma a escolher as quatro mais semelhantes, ou seja, com a área de troca o mais parecida possível. Para efeito de cálculos, considerou-se como área de troca de calor toda a superfície das mesmas, que corresponde a $A_S=1 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

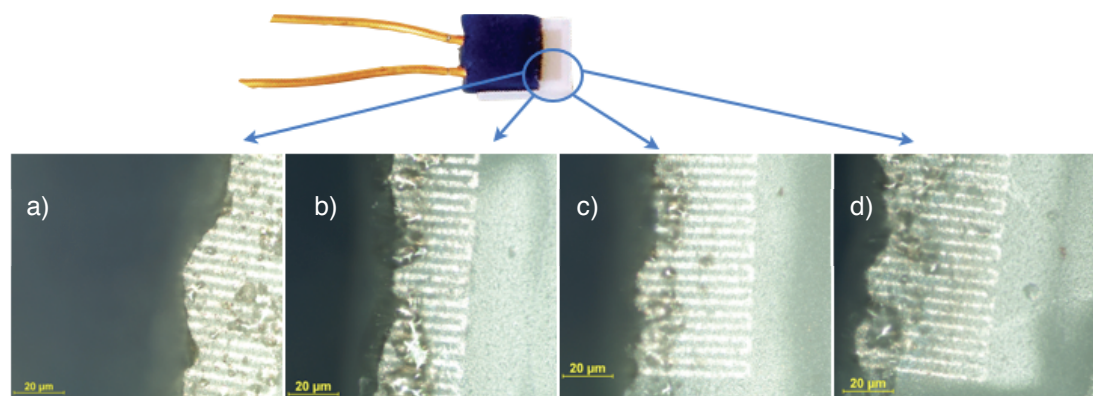


Figura III.2: Imagens das 4 resistências utilizadas como sensores no catarómetro, obtidas com um microscópio óptico. É possível observar o filme que forma as pistas de platina, que tem sensivelmente as mesmas dimensões nas 4 resistências.

Os fios eléctricos de ligação das resistências são de níquel revestido a uma liga que facilita a sua soldadura aos fios de cobre. Cada resistência foi montada num parafuso de latão M6, perfurado no centro para permitir a passagem dos fios eléctricos (Figura III.3). A estanquicidade foi feita através de *Stycast*® (resina *epoxy* com elevada condutividade térmica) e de um *o-ring* de viton colocado na cabeça do parafuso, como é observável na Figura III.3. Esta solução permite uma boa vedação, mesmo para pressões de trabalho elevadas, e permite a rápida substituição de um sensor (conjunto parafuso+resistência) caso haja uma avaria, sem comprometer o resto do dispositivo.

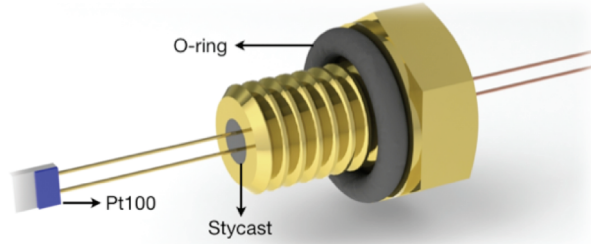


Figura III.3: Esquema da montagem das resistências Pt100 nos parafusos de latão, evidenciando a fixação das mesmas com Stycast® e a colocação do o-ring na cabeça do parafuso.

Além de realizar trocas de calor com o gás que a envolve, cada resistência perde calor por condução através dos fios eléctricos, como ilustrado na Figura III.14.

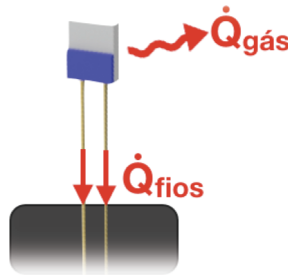


Figura III.4: Esquema evidenciando as perdas de calor sofridas pela resistência, quer através de trocas com o gás como através dos fios eléctricos.

As perdas de calor por condução através dos fios metálicos, \dot{Q}_{fios} , não contribuem para as trocas de calor com o gás e são insensíveis ao gás existente na câmara, pelo que este modo de transferência de calor deve ser minimizado. Os fios originais destas resistências são de Níquel, com 10 mm de comprimento e com diâmetro de 200 μm , não tendo sido encontradas resistências Pt100 cujos fios sejam compostos por outros metais. Tendo em conta que a condução térmica ao longo dos fios é dada por

$$\dot{Q} = k(T) \frac{S}{L} \Delta T \quad \text{Eq. III.1}$$

em que \dot{Q} é o calor transferido ao longo do fio, $k(T)$ é a condutividade térmica do metal que constitui o fio, S é a área de secção do fio, L é o comprimento do mesmo e ΔT é a diferença de temperatura entre as extremidades do fio. Para minimizar as perdas de calor, é possível utilizar um metal com menor condutividade térmica que o Níquel, diminuir a área de secção do fio ou aumentar o seu comprimento. Deste modo, para avaliar as perdas realizaram-se testes de condução térmica com três resistências de platina Pt100 idênticas, com três fios metálicos diferentes, representadas na Figura III.5.

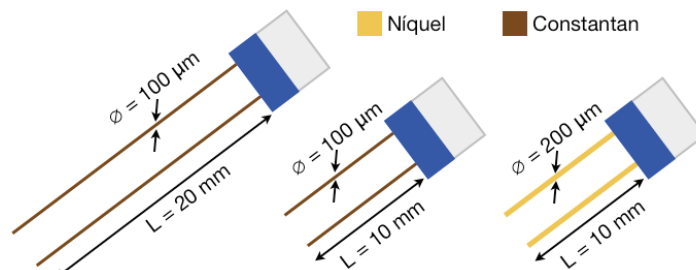


Figura III.5: Ilustração dos três tipos de fios eléctricos usados para avaliar as perdas de calor.

Como é visível na figura, optou-se por fazer variar tanto o comprimento, como o diâmetro dos fios e o seu material: o constantan foi escolhido devido à sua condutividade térmica reduzida quando comparado com o níquel (23 W/m.K contra 90.7 W/m.K [17]). Nos casos em que se usou constantan, os fios originais foram cortados e substituídos pelos pretendidos, sendo estes soldados à resistência.

Fez-se variar a corrente para cada uma das três resistências, registando a sua temperatura e diferença de potencial aos seus terminais. Através da medição directa da diferença de potencial ΔV aos terminais das resistências e da corrente aplicada i , foi possível obter o valor das resistências, R . Como a calibração das resistências é conhecida, através de R pode-se determinar a temperatura das mesmas. Finalmente, a potência aplicada a cada resistência foi obtida através da tensão e da corrente, usando $\dot{Q} = VI$. Nos três casos, as resistências trocaram calor com o ar em condições normais de pressão e temperatura. Os resultados destas medições encontram-se representados na Figura III.6.

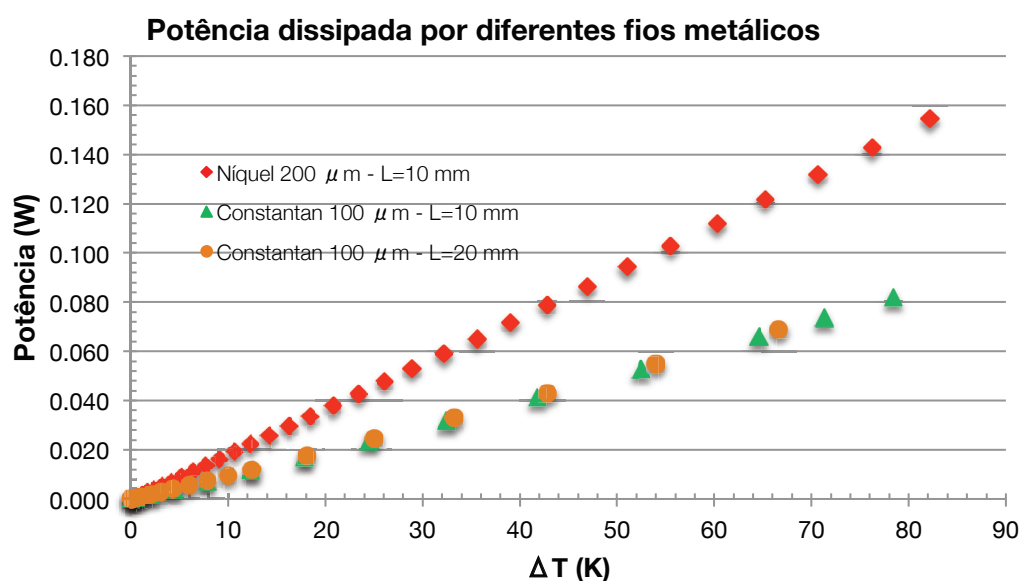


Figura III.6: Comparação da potência dissipada por diferentes contactos metálicos das resistências de platina; L refere-se ao comprimento dos contactos, enquanto 100 e 200 μm dizem respeito ao diâmetro dos fios.

Observa-se que, para obter a mesma diferença de temperatura, é necessário aplicar uma potência superior às resistências quando os fios são de Níquel, devido ao facto de a sua condutância ser maior (parte devido à sua condutividade térmica, parte devido ao seu diâmetro) que nas montagens em que utilizou constantan. Deste modo considera-se que, para o Níquel, \dot{Q}_{fios} não é desprezável quando comparado com $\dot{Q}_{gás}$. Comparando os resultados relativos ao constantan, é visível que os resultados são muito semelhantes: isto significa que a condutância pelos fios com 10 mm ou com 20 mm é muito inferior à condutância através do gás, que é o pretendido; nestas condições pode-se considerar que $\dot{Q}_{gás} \gg \dot{Q}_{fios}$. No entanto, os fios de 100 μm são demasiado finos para fornecer uma sustentação mecânica conveniente às resistências, que além de se quererem fixas numa determinada posição, se pretende que sejam robustas. Além deste factor, a necessidade de cortar os contactos originais e soldar os novos às resistências implica soldaduras muito frágeis e que podem potencialmente gerar tensões parasitas importantes se forem imperfeitamente executadas. Existe ainda uma incerteza associada ao comprimento dos contactos, que pode gerar imprecisões nas medições. Assim, e

apesar da aparente vantagem nas perdas por condução, decidiu-se não usar constantan e sim manter os contactos originais de Níquel, por uma questão de rigidez da montagem e numa tentativa de manter os 4 sensores o mais semelhantes possível. O resultado final desta montagem é mostrado na Figura III.7.

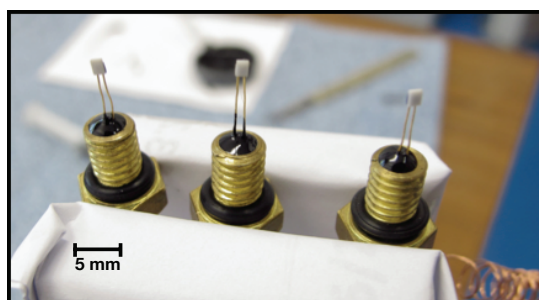


Figura III.7: Montagem das resistências de platina nos parafusos de latão. O orifício central dos parafusos foi preenchido com *Stycast*[®], que em conjunto com o *o-ring* confere estanquicidade ao sistema.

O controlo de temperatura do bloco de cobre foi realizado pelo módulo REX P300, um controlador de temperatura do tipo PID. Como termómetro usou-se uma resistência de platina de $100\ \Omega$ inserida num orifício no centro do bloco de cobre, entre as duas câmaras (ver Figura III.9). O aquecimento do bloco é realizado através de seis resistências não indutivas da *BI Technologies*, modelo BPC5, com capacidade para dissipar um máximo de 5 W cada. A montagem das resistências (de valor nominal $1\ \text{k}\Omega$) fez-se por forma a ter uma resistência de carga de $1500\ \Omega$, sendo cada resistência atravessada por cerca de 68 mA quando a potência fornecida à carga for de 30 W. Estas resistências foram coladas ao bloco de cobre usando uma cola tipo *epoxy* de elevada condutividade térmica (cerca de $1.1\ \text{W/m.K}$ [26]).

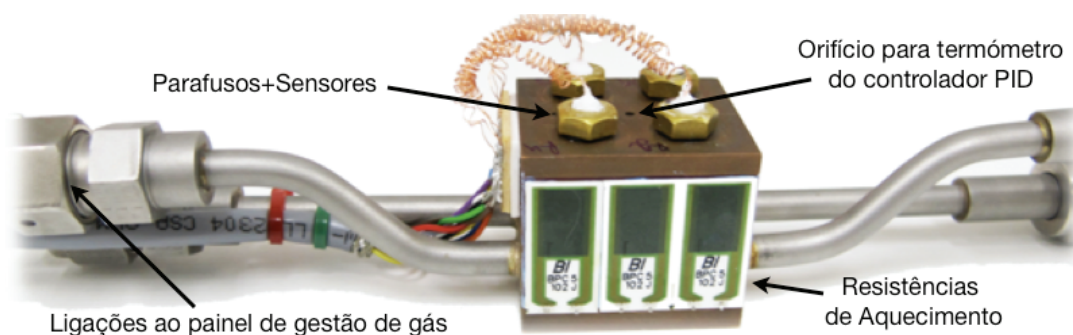


Figura III.8: Fotografia do catarómetro completo, evidenciando os parafusos com os sensores, as resistências de aquecimento, os tubos de ao inox para ligação ao painel de gestão de gás e os cabos para aquisição de dados.

Entre o módulo REX P300 e as resistências foi colocado um andar de potência, que permite fornecer esta potência eléctrica às resistências e que consiste num relé de estado sólido 10PCV2425 da *Crydom*; este andar de potência foi desenvolvido no laboratório [27]. Tendo em conta que a capacidade calorífica do bloco de cobre é de $156\ \text{J/K}$, estes 30 W de potência fornecida permitem aumentar a temperatura do bloco em $11.6\ \text{K}$ por minuto.

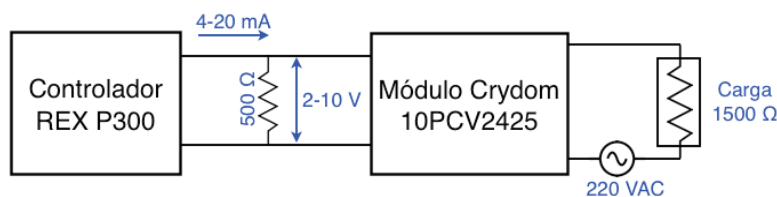


Figura III.9: Esquema ilustrando o controlo de temperatura do bloco de Cobre. As resistências de aquecimento são a carga do circuito.

III.1.2 Montagem experimental do sistema

Integração no sistema existente

Após a sua construção e montagem dos sensores, resistências de aquecimento, termómetro e cabos de aquisição de dados, o catarómetro foi acoplado ao painel de gestão de gás já existente no laboratório (Figura III.10). Apenas a câmara de análise foi permanentemente ligada a este painel; a câmara de referência foi carregada com 1 bar de azoto e selada.

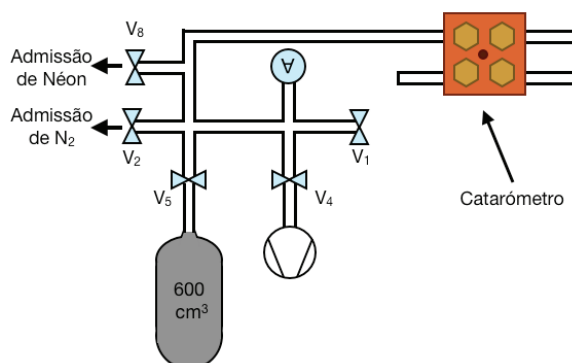


Figura III.10: Esquema do painel de gestão de gás existente no laboratório e montagem do catarómetro.

As ligações eléctricas das resistências foram concebidas para poder funcionar em modo série ou em modo ponte: com a mesma montagem é possível medir os valores de cada resistência (resistências em série, Figura III.11a) ou o desequilíbrio registado pela ponte (Figura III.11b)). A comutação entre os dois modos de funcionamento é feita trocando alguns cabos que provêm do dispositivo, não sendo necessário intervir ao nível dos sensores ou das soldaduras.

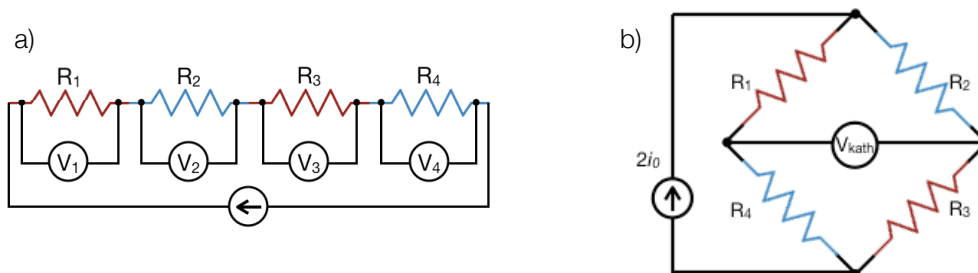


Figura III.11: a) Esquema da ligação eléctrica das 4 resistências em série, para determinação experimental dos coeficientes de troca de calor; b) Esquema da ligação eléctrica das 4 resistências, formando uma ponte de Wheatstone, para o funcionamento em modo normal do *catarómetro*.

Utilizou-se uma fonte de corrente *Yokogawa 7651* para alimentação do catarómetro, e a leitura do desequilíbrio da ponte foi feita por um multímetro *Keithley 2001*. No caso da montagem em série para determinação dos coeficiente de troca, utilizaram-se três multímetros adicionais: dois instrumentos *Agilent 34401A* e um modelo *Fluke 8842A*.

A aquisição de dados do catarómetro foi realizada através da integração dos instrumentos acima mencionados com um programa em *LabVIEW*, através de uma interface GPIB. O programa desenvolvido permite a leitura em tempo real das medições efectuadas, bem como o seu registo num ficheiro Excel.



Figura III.12: Montagem final do catarómetro, ligado ao painel de gestão de gás, com o controlador de temperatura *REX P300* e o andar de potência.

Montagem em série – determinação dos coeficientes de troca

Visto que a expressão analítica que relaciona a condutividade térmica de uma mistura gasosa com o coeficiente de troca de calor para o sistema em questão depende do modo efectivo de transferência de calor, optou-se pela determinação experimental do coeficiente de troca de calor entre as resistências e os dois gases (azoto e néon). Para o efeito, utilizou-se a montagem descrita na Figura III.11a), e foi medida a diferença de potencial aos terminais de cada sensor. O bloco de cobre foi controlado a 40 °C durante a determinação dos coeficientes, para obter uma estabilização térmica rápida do sistema.

Para cada um dos gases, aplicaram-se várias correntes, até um máximo de 25 mA, sendo registada a diferença de potencial aos terminais de cada resistência no equilíbrio. Deste modo, e sabendo a curva de calibração das resistências, foi possível produzir um gráfico que relacionasse a potência dissipada por cada resistência com a sua temperatura (capítulo IV.1.1). Estas medições dão um acesso experimental ao coeficiente UA_S descrito em II.2.

Montagem em ponte – medições de composição

Após a determinação dos coeficientes de troca de calor necessários à modelação do funcionamento do dispositivo, procedeu-se à montagem em ponte do catarómetro (Figura III.11b)): esta montagem constitui o analisador de composição da mistura gasosa.

Para as medições de composição da mistura, o bloco de cobre foi mantido a uma temperatura constante de 40.0 °C, tal como durante a determinação dos coeficientes de troca de calor. Realizaram-se testes com várias correntes de alimentação, conforme indicado na Tabela III.1. Nesta tabela encontram-se também os valores dos parâmetros que afectam tanto o

funcionamento do catarómetro como do modelo teórico que descreve o seu funcionamento. Convém, para melhor compreensão da influência de cada um dos parâmetros, recordar a equação que relaciona o sinal de saída do catarómetro com a composição da mistura a analisar:

$$V_{kath} = i_0(R_1 - R_2) = i_0 R_{\theta_{viz}} \left[\frac{1}{1 - \frac{B}{U_{MIX}}} - \frac{1}{1 - \frac{B}{U_{REF}}} \right] \quad \text{com} \quad B = \frac{i_0^2 \alpha R_0}{A_S} \quad \text{Eq. III.2}$$

Tabela III.1: Parâmetros que influenciam o modelo teórico para o desequilíbrio da ponte, bem como os valores utilizados durante os testes experimentais.

Parâmetro	Símbolo	Valor utilizado
Corrente que atravessa o sensor	i_0	15, 17.5 e 20 mA
Temperatura do gás	θ_{viz}	40.0 °C
Valor da resistência a 40.0 °C	$R_{\theta_{viz}}$	116.5 Ω
Coefficiente de temperatura do sensor	α	$3.85 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Área de troca de calor do sensor	A_S	$1.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2$

III.2 Célula de alta pressão

III.2.1 Dimensionamento e Construção

Após tomada a decisão acerca do tipo de célula que se iria construir, foi necessário proceder ao seu dimensionamento e construção. O dimensionamento mecânico tem em conta os requisitos estruturais para que a célula resista a pressões de até 25 bar e algumas dimensões impostas pelo criorrefrigerador. O dimensionamento térmico tem em conta as características térmicas das peças projectadas, de modo a que estas possibilitem as medições de condução e transferência de calor planeadas.

Dimensionamento mecânico

A Figura III.13 ilustra a célula de pressão projectada, identificando as partes que a constituem.

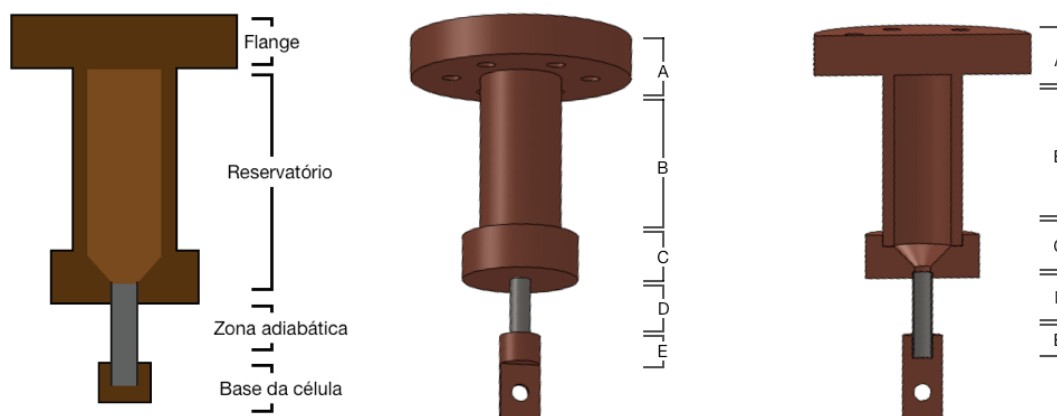


Figura III.13: Desenho da célula de alta pressão projectada em SolidWorks®. A: flange para integração no criorrefrigerador; B: reservatório; C: tampa cônica; D: capilar em aço inoxidável; E: base da célula desacoplada termicamente.

Uma das primeiras preocupações é a determinação da espessura mínima que as paredes do reservatório e do tubo de aço inoxidável devem ter para que possam aguentar um diferencial de pressão de cerca de 25 bar. Para calcular esta espessura, a célula foi aproximada a um cilindro, com o balanço de forças representado na Figura III.14.

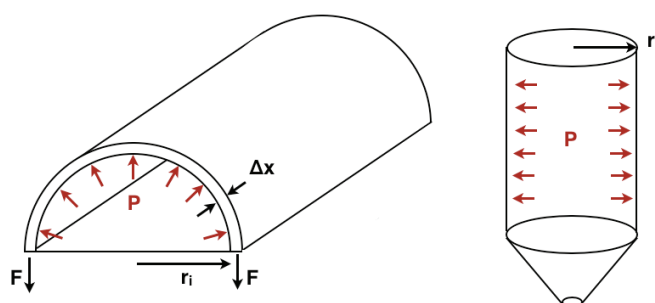


Figura III.14: Esquema das forças tangenciais a que um cilindro está sujeito, se a pressão for aplicada a partir do seu interior, e analogia do mesmo cilindro e forças com a célula que se pretende dimensionar.

Neste caso, o balanço de forças a que as paredes de um cilindro de raio interno r_i e comprimento L estão sujeitas, a uma pressão máxima $P_{m\acute{a}x}$, conduz à expressão seguinte para a força tangencial máxima:

$$F_{m\acute{a}x} = P_{m\acute{a}x} \times L \times 2r_i = 2 \times \Delta x_{paredes} \times L \times \sigma_y, \quad \text{Eq. III.3}$$

onde $\Delta x_{paredes}$ é a espessura mínima das paredes para resistir à pressão designada, e σ_y é a tensão de cedência (*yield strength*) do material que constitui as paredes. Assim, e tendo em conta que neste tipo de dimensionamento é comum incluir um factor de segurança de pelo menos 2, a espessura mínima das paredes de um cilindro de raio interno r_i é dada por:

$$\Delta x_{paredes} = \frac{P_{m\acute{a}x} \times r_i}{\sigma_y} \times f_{seguran\c{c}a} \quad \text{Eq. III.4}$$

Tendo em conta o valor encontrado de $\sigma_y = 69$ MPa para o cobre OFHC (*oxygen-free high conductivity copper*) [28] e de $\sigma_y = 33.3$ MPa para o cobre recozido [29], optou-se por usar este valor mais conservador, pois vão ser realizadas várias soldaduras nas peças, o que leva ao recozimento do cobre. Considerando uma pressão máxima de 25 bar (2.5 MPa) e um raio interno de 5 mm, bem como um factor de segurança 2, obtém-se que a espessura mínima das paredes da célula deverá ser de $\Delta x_{paredes} = 0.750$ mm. Considerando a força longitudinal, a expressão obtida é semelhante à anterior, mas dividida por um factor 2, conduzindo a uma espessura mínima que é metade da calculada tendo em conta as forças tangenciais. Devido ao facto de, por se tratar de um protótipo, não haver especiais restrições de peso para a célula, e para facilitar a execução mecânica das peças, optou-se por majorar este valor e utilizar paredes com uma espessura de 2 mm. Tendo em conta o valor elevado encontrado para a tensão de cedência do aço inoxidável (290 MPa [30]) e sabendo que o seu raio interno é de 3 mm, a espessura mínima encontrada para as paredes do mesmo foi de 26 μm , valor muito inferior à espessura real de 250 μm do tubo utilizado para esta peça, que já existia no laboratório.

Definida esta dimensão, importante para a integridade da célula, desenhou-se o corpo da célula e o reservatório, acoplado a uma flange cujas dimensões são impostas pelo dedo frio do criorefrigerador, e que também permite o seu acoplamento a qualquer um dos interruptores térmicos a gás de troca existentes no laboratório. A parte cónica da célula foi projectada à parte, bem como a base da célula, que contém uma lingueta para integração de uma resistência de aquecimento e um termómetro. O volume interno do reservatório projectado é de 2.472 cm³, o volume interno tubo de aço inox é de 106 mm³ e o volume interno da base é de 38.5 mm³. Tendo em conta que existem partes das peças que se vão sobrepor, o volume interno total da célula é de 2.58 cm³.

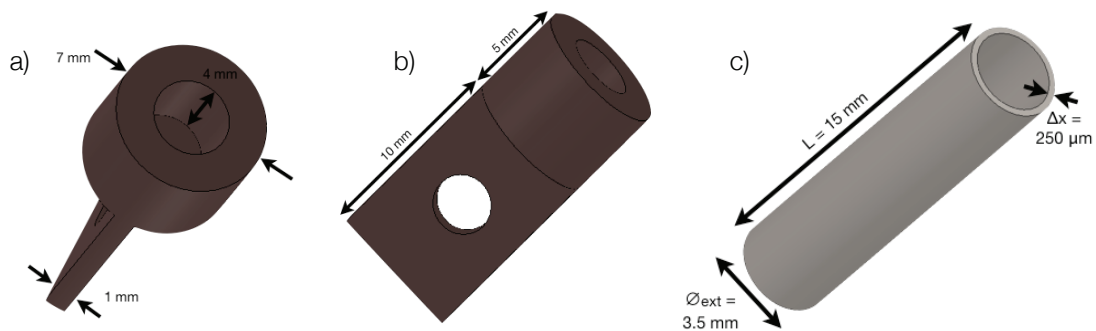


Figura III.15: Desenho da base da célula, evidenciando a) a zona onde o tubo de aço inox vai encaixar; b) a lingueta para acoplamento de um termómetro e de uma resistência de aquecimento. Encontra-se também representado em c) o tubo de aço inox que constitui a parte adiabática, bem como as suas dimensões.

Dimensionamento térmico

É também importante o dimensionamento térmico tanto do tubo de aço inox, que constitui a parte que isola termicamente o reservatório da base (zona adiabática), como da base da célula. Por exemplo, é necessário verificar que a entalpia da peça de cobre que constitui a base não é elevada quando comparada com a de uma gota de azoto líquido, para que se possa observar uma mudança na temperatura registada na base aquando da queda de líquido. A base representada na Figura III.15 tem um volume de cobre de 215 mm³ e uma massa de 1.92 g. Assim, considerando o calor específico do cobre na gama de temperaturas-alvo deste projecto, pode-se calcular a capacidade calorífica da peça (excluindo termómetros e resistência de aquecimento) a uma temperatura média de, por exemplo, 64 K:

$$C_{Cu}(64K) = c_{Cu}(64K) \times m_{Cu} = 2.90 \times 10^{-1} \text{ J/K} \quad \text{Eq. III.5}$$

em que c_{Cu} é o calor específico do cobre a 64 K, cujo gráfico para a gama 0-300 K se encontra nos Anexos deste documento.

O tubo de inox, cujas dimensões se encontram indicadas na Figura III.15, tem uma condutância térmica a 64 K dada pela expressão:

$$K_{SS}(64K) = k_{SS}(64K) \times \frac{A_{SS}}{L} = 1.78 \times 10^{-3} \text{ W/K} \quad \text{Eq. III.6}$$

onde A_{SS} é a área da secção circular do tubo, e k_{SS} é a condutividade do aço inoxidável 316 a 64 K, disponível nos Anexos. Deste modo é possível calcular a constante de tempo térmica do sistema tubo+base:

$$\tau = \frac{1}{k_{SS}} \times C_{Cu} = 163 \text{ s} \approx 2.7 \text{ minutos} \quad \text{Eq. III.7}$$

Arbitrando que uma gota de azoto líquido tem um volume de 1 mm³, pode-se calcular o número de moles correspondentes a esse volume, tendo em conta que a densidade do azoto líquido a 64 K é $\rho_{LN_2}(64K) = 30.833 \text{ mol/dm}^3$ [5]:

$$n_{1 \text{ gota } LN_2} = V_{gota} \times \rho_{LN_2}(64K) = 3.08 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad \text{Eq. III.8}$$

A energia necessária para evaporar esta quantidade de líquido é dada através do calor latente do azoto a 64 K, cujo valor é de $\ell_{LN_2}(64K) = 6012.4 \text{ J/mol}$ [5]:

$$Q_{evaporação}(1 \text{ gota}) = \ell_{LN_2}(64K) \times n_{1 \text{ gota } LN_2} = 0.185 \text{ J} \quad \text{Eq. III.9}$$

Finalmente, é possível calcular a diferença na temperatura da base provocada pela evaporação de uma gota de azoto líquido nesta (ou seja, da queda de uma gota de líquido, que ao chegar à base se irá evaporar):

$$\Delta T_{evaporação} = \frac{Q_{evaporação}}{C_{Cu}} = 0.64 \text{ K} \quad \text{Eq. III.10}$$

Como é perfeitamente possível observar uma alteração de 0.64 K na temperatura da base da célula com os termómetros disponíveis, considera-se que a célula está bem dimensionada termicamente, visto que as características desta são compatíveis com a observação de queda de líquido.

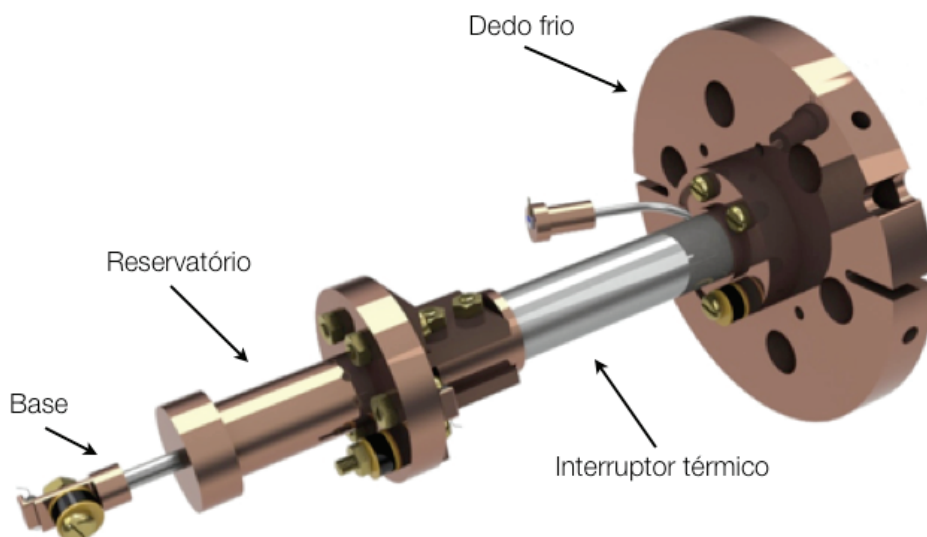


Figura III.16: Simulação em *SolidWorks*® da célula acoplada a um interruptor térmico a gás de troca existente no laboratório [31], com os termómetros e resistências de aquecimento montados.

Construção da célula

As peças que constituem a célula foram maquinadas nas oficinas do departamento de Física da FCT/UNL. O material escolhido para as peças foi o cobre, devido às suas boas propriedades de condução térmica. O tubo de aço inox já existia no laboratório, pelo que apenas foi necessário cortá-lo com o comprimento pretendido.

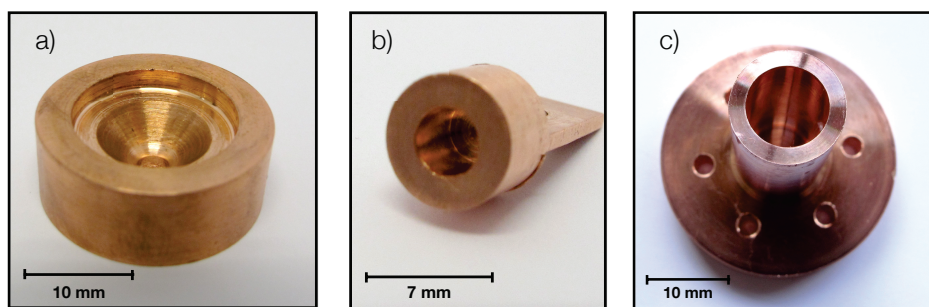


Figura III.17: Peças em cobre que compõem a célula; a) tampa cónica; b) base da célula, que será desacoplada termicamente através do tubo de aço inox; c) flange e reservatório.

A dimensão da flange que se encontra acoplada ao reservatório, visível na Figura III.17, foi imposta pelos outros dispositivos que se encontram no laboratório, nomeadamente os interruptores térmicos e as flanges usadas nos criorefrigeradores – assim, por questões de normalização, o seu diâmetro foi fixado em 38.1 mm. As dimensões das peças projectadas encontram-se com mais pormenor nos Anexos deste documento; ainda assim, pode-se referir que a altura da célula, quando montada, é de cerca de 68 mm, com uma largura máxima de 38.1 mm.

A brasagem das peças foi realizada em duas fases: o reservatório foi brasado “a prata” à tampa cónica nas oficinas do Departamento (Figura III.18).

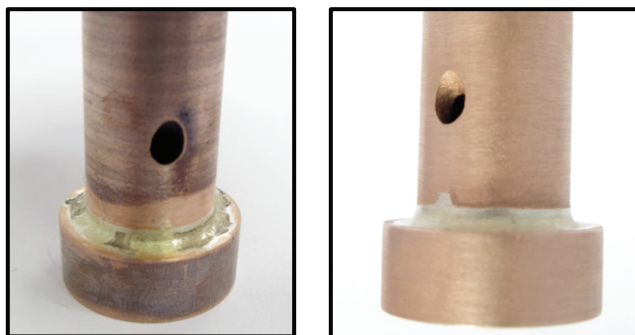


Figura III.18: Zona da brasagem a prata da tampa cônica ao reservatório da célula, antes e depois de uma limpeza com uma solução aquosa de ácido nítrico.

O resto da montagem (capilar de enchimento, junções tubo-base e tubo-reservatório), por envolver um tubo fino de aço inox e brasagens já existentes, foi realizado com uma solda de baixo ponto de fusão no próprio laboratório. Para o efeito utilizou-se uma placa de aquecimento com controlo de temperatura, que tem uma potência de 600 W. Todas estas zonas foram limpas com um decapante próprio (*Flux 157A*, fabricado pela *Eutectic Castolin*), que por retirar a camada oxidada superficial dos materiais, ajuda à boa “molhagem” do material de adição. O material de adição utilizado para as soldaduras do tubo de inox às peças de cobre foi uma liga de estanho e chumbo (60% Sn, 40% Pb), com um ponto de fusão de 180 °C; para o capilar de enchimento, utilizou-se uma liga *Castolin 157T*, cujo ponto de fusão é de 221 °C.

Após a brasagem a prata realizada nas oficinas, soldou-se o capilar de enchimento, devido ao maior ponto de fusão da liga usada, como ilustrado na Figura III.19.

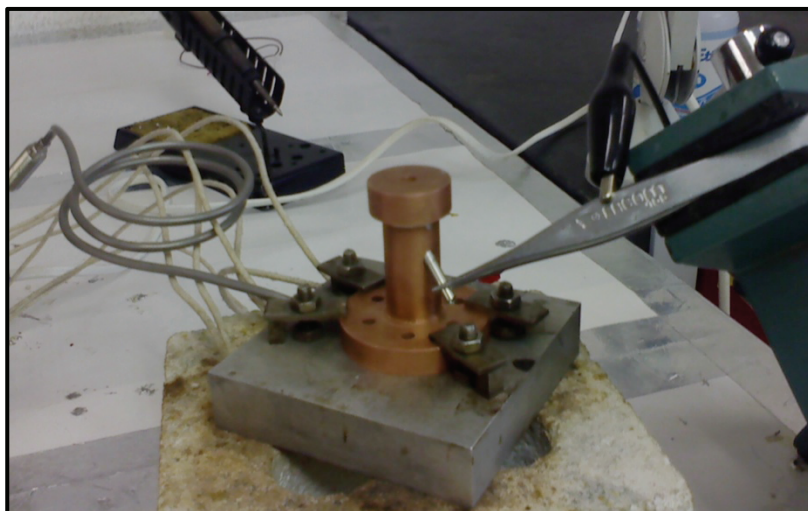


Figura III.19: Processo de brasagem do capilar de enchimento, e do conjunto base da célula + tubo de aço inox. Foi usada uma placa de aquecimento com controlo de temperatura, em conjunto com um ferro de soldar.

Após a soldadura do capilar procedeu-se à brasagem do tubo de inox à base e ao corpo da célula. A Figura III.20 mostra a célula após efectuadas todas as brasagens e após uma limpeza com o auxílio de um banho de água e acetona em ultrasons, seguido de secagem numa estufa, a vácuo e com temperatura controlada. Pesou-se a célula após esta estar terminada, tendo sido obtido o valor $m_{célula} = 109.60 \text{ g}$.

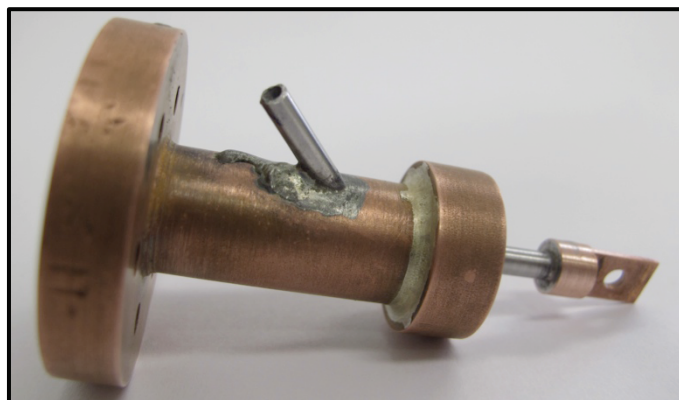


Figura III.20: Aspecto final da célula, após brasagem de todas as peças, bem como do capilar que permite o enchimento da mesma.

III.2.2 Montagem Experimental

A Figura III.21 ilustra o sistema utilizado no decorrer das experiências a baixas temperaturas. Existem dois painéis de admissão e gestão de gás, um para o conteúdo da célula (à esquerda) e outro para o controlo da quantidade de gás no interruptor térmico (à direita).

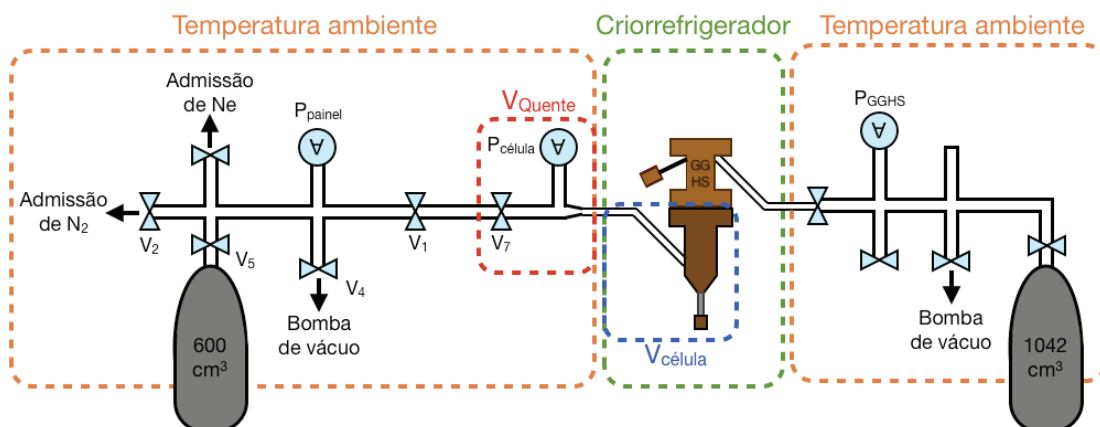


Figura III.21: Esquema da totalidade da montagem experimental, evidenciando os volumes à temperatura ambiente, ou seja, os painéis de admissão e gestão de gás.

A gestão de gás na célula é feita através de um painel de válvulas ligado a uma bomba de vácuo rotativa. Os sensores de pressão do painel da célula são ambos da marca *Keller*, que lêem uma pressão máxima de 20 bar – assim, apesar de a célula ter sido concebida para resistir a pressões até 25 bar, são os sensores que limitam a pressão do sistema. A pressão no interior da célula é lida à temperatura ambiente, devido à impossibilidade de colocar um sensor de pressão dentro do criorrefrigerador.

A leitura dos sensores de pressão no painel da célula foi realizada por dois multímetros: a pressão P_{painel} foi lida através de um modelo *Keithley 2001*, enquanto que a pressão $P_{\text{célula}}$, cuja aquisição é de elevada importância não só no enchimento da célula mas no decorrer das experiências, foi lida por um multímetro *Agilent 34401A*.

Durante o decorrer das experiências, o volume fora do criorefrigerador considerado para os cálculos (V_{Quente} , cf. Modelo de não-interacção, capítulo II.1) é apenas o volume à direita de V_7 , identificado na Figura III.21, enquanto que o volume frio é o volume da célula e do capilar de enchimento, identificado como $V_{célula}$. A “zona fria” da montagem experimental requer uma descrição mais pormenorizada, devido à sua complexidade, que se descreve de seguida.

Para a realização dos testes a baixas temperaturas, a célula foi incorporada num criorefrigerador do tipo regenerativo [1], que funciona através do ciclo de Gifford-McMahon. Este tipo de criorefrigerador funciona através de ciclos de compressão e expansão de um fluido de trabalho, que neste caso é o hélio.

O criorefrigerador usado neste trabalho foi um modelo da *ICE Oxford* (Figura III.22), constituído por dois estágios: o primeiro, ao qual está enroscado um escudo de radiação de cobre, atinge uma temperatura mínima de 28 K; o segundo, que é onde se acopla a célula, tem outro escudo de radiação, mais pequeno, também em cobre, e tem uma potência frigorífica de 1 W a 4.2 K. Estes dois estágios/escudos estão colocados dentro de uma “panela de vácuo”, que permite colocar todo o sistema em vácuo (cerca de 10^{-6} mbar), através de uma bomba turbomolecular e do próprio criobombeamento resultante do funcionamento do criorefrigerador.

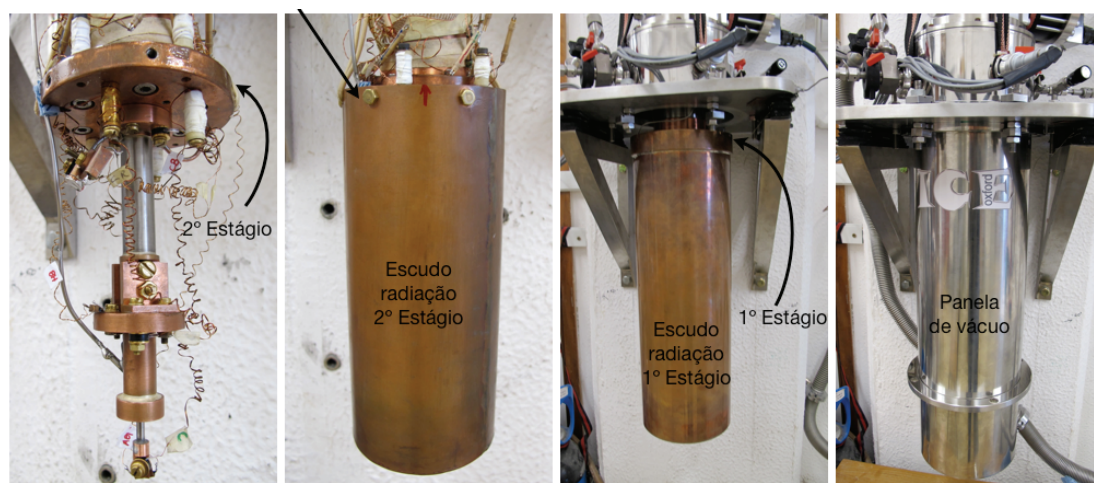


Figura III.22: Montagem dos escudos de radiação do primeiro e segundo estágios, bem como da panela de vácuo que isola todo o sistema.

O capilar de enchimento que liga o painel de gestão de gás e a célula é de aço inoxidável, com um diâmetro interno de 1.5 mm e um diâmetro externo de 2 mm. O seu comprimento é de cerca de 50 cm, maior do que o necessário, por forma a diminuir a transferência de calor por condução desde a temperatura ambiente até à célula.

A célula foi acoplada ao dedo frio do criorefrigerador por meio de um interruptor térmico a gás de troca [31] existente no laboratório. No entanto, o interruptor foi mantido em todas as experiências realizadas no estado de boa condução térmica (estado ON), não tendo sido utilizada a sua função de comutador de condução térmica. O seu funcionamento, bem como a descrição do seu sistema de admissão e gestão de gás foram descritos noutro documento [24].

Foram usados três termómetros do tipo *Cernox™* e um termómetro do tipo díodo de silício para a medição das temperaturas dentro do criorefrigerador. O díodo foi utilizado para

medir a temperatura do reservatório (T_{RE}), enquanto que os três *cernox* foram colocados na criobomba do interruptor térmico (T_{Cr}), no dedo frio do segundo estágio (T_{DF}), e na base da célula (T_{Base}), como ilustrado na Figura III.23. Em todos os casos, os termómetros foram acoplados com a ajuda de parafusos, porcas e anilhas, e o bom contacto térmico entre as peças foi assegurado através da aplicação de uma gordura de vácuo com boa condutividade térmica (*Apiezon N*). As ligações eléctricas dos termómetros foram realizadas a quatro fios. Este tipo de ligação é fundamental em montagens criogénicas, eliminando a contribuição da resistência dos fios e dos contactos eléctricos na medição, o que é extremamente útil uma vez que os fios utilizados em instrumentação criogénica são bastante longos. Este requisito de fios longos e finos destina-se a reduzir a condução térmica desde a temperatura ambiente até ao criorefrigerador, à semelhança do que acontece com o capilar de enchimento.

Além da resistência de aquecimento já existente, montada na flange do dedo frio do criorefrigerador, e da resistência para controlo da temperatura da criobomba do interruptor térmico, foram montadas duas resistências de aquecimento adicionais: uma na parte superior do reservatório (T_{RE}) e outra na base da célula (T_{Base}). Como estas resistências se destinam apenas a aplicar potência de aquecimento nos locais designados, a sua montagem foi realizada a dois fios, embora o cuidado de ter fios longos se mantenha.

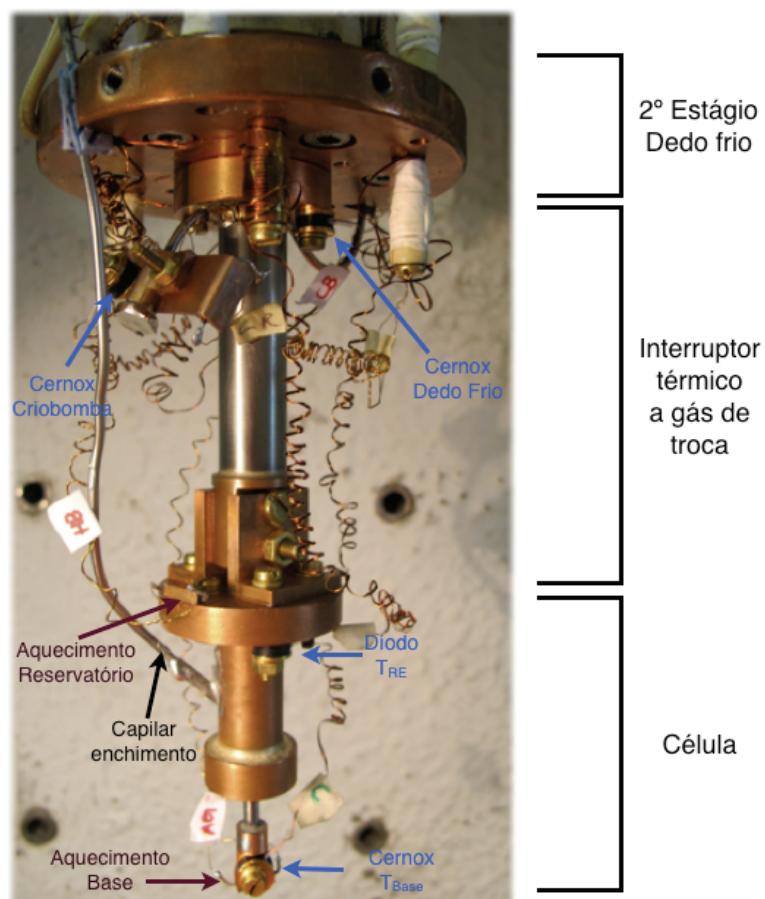


Figura III.23: Montagem da célula no criorefrigerador. É possível ver o dedo frio do segundo estágio, bem como o interruptor térmico utilizado e a célula. As legendas a azul dizem respeito aos termómetros, as roxas aos aquecimentos e a preto mostra-se o capilar de enchimento da célula.

O controlo e a medição das temperaturas, bem como dos aquecimentos do dedo frio e da criobomba, foram realizados por um controlador de temperatura *Cryocon 34*, com quatro

canais de leitura de temperatura e duas saídas para fornecer potência às resistências de aquecimento. O controlo dos dois aquecimentos adicionais foi realizado por uma fonte de potência *Agilent E3631A*.

Todos estes equipamentos foram ligados a um computador através de uma interface GPIB, sendo possível a aquisição e registo de todos os dados em simultâneo. Utilizou-se o *software LabVIEW®* para leitura das temperaturas e das pressões do sistema em tempo real. O controlo de todos os aquecimentos também pôde ser realizado a partir deste programa: as experiências podem ser monitorizadas e controladas inteiramente por computador, remotamente. Os dados pertinentes de cada experiência (tempo decorrido, temperaturas, pressões) são registados num ficheiro Excel. O painel frontal do programa utilizado encontra-se ilustrado na Figura III.24.



Figura III.24: Painel frontal do programa utilizado para aquisição de dados e controlo das experiências realizadas a baixas temperaturas. O programa foi realizado através da aplicação *LabVIEW*.

IV. Análise de Resultados

Este capítulo divide-se em duas grandes partes, que dizem respeito aos resultados obtidos para o analisador de composição de uma mistura em fase gasosa (catarómetro) e aos resultados obtidos com as misturas de néon e azoto entre 25 K e 300 K.

Os resultados com o catarómetro incluem a determinação experimental dos coeficientes de troca de calor do sistema para os gases utilizados, os resultados obtidos em função da composição das misturas para o desequilíbrio da ponte e uma comparação entre estes e o modelo desenvolvido na secção II.2, e ainda a calibração realizada para o dispositivo.

Na parte das misturas a baixas temperaturas encontrar-se-á a descrição da dinâmica da célula e testes efectuados com a mesma. Mostram-se resultados com azoto puro em função da pressão de enchimento ou volume de matéria condensada e analisam-se os métodos possíveis para detecção de líquido e sólido dentro da célula. Nesta parte serão ainda analisados os resultados obtidos para algumas misturas de néon e azoto, focando as alterações que a introdução de néon pode provocar no ponto triplo e diagrama de fases do azoto.

IV.1 Analisador de gás por condutividade térmica

IV.1.1 Determinação experimental dos coeficientes de troca

Tal como referido no capítulo II.2, os coeficientes de troca de calor das 4 resistências que constituem o catarómetro devem ser determinados experimentalmente [22]. Esta determinação foi realizada usando a montagem em série referida em III.1.2:

- Para as resistências do braço sensor, determinou-se o coeficiente de troca de calor com várias pressões (1-14 bar) de néon e de azoto puros;
- Para as resistências do braço de referência, determinou-se o coeficiente de troca de calor para 1 bar de azoto.

Antes de analisar os resultados dos coeficientes de troca de calor para os dois gases, é conveniente averiguar os efeitos da temperatura e do seu controlo no funcionamento do dispositivo e na determinação dos coeficientes. A Figura IV.1 mostra uma comparação dos resultados obtidos com e sem controlo de temperatura do bloco.

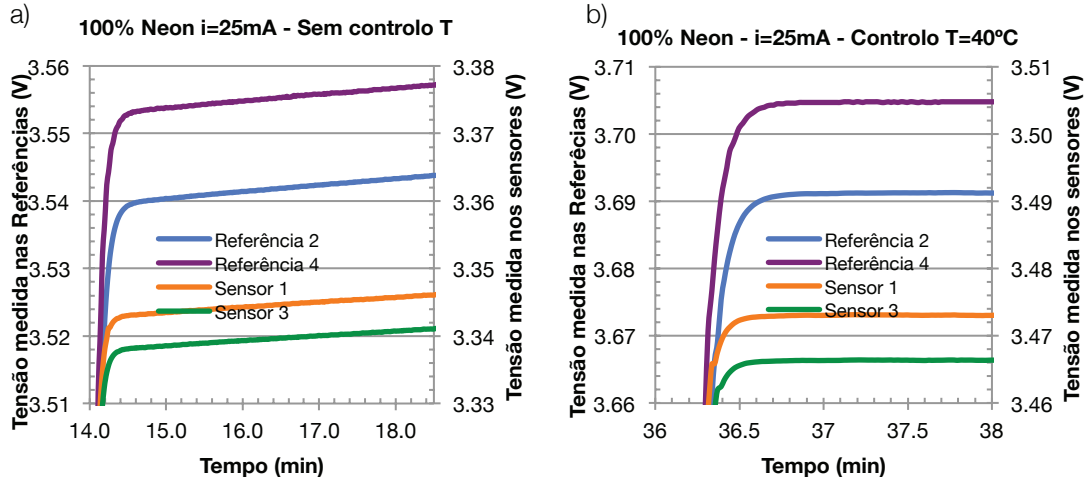


Figura IV.1: Comparação da estabilidade das medições realizadas para determinação dos coeficientes de troca de calor com e sem controlo de temperatura. Os gráficos dizem respeito à medição da diferença de potencial nas resistências com uma corrente aplicada de 25 mA, com néon como gás de troca. Com esta corrente uma variação de 50 mV (amplitude das escalas de tensão) corresponde a uma variação de temperatura de cerca de 5 K.

Comparando os resultados, é notória uma melhoria muito significativa na estabilidade de todas as resistências, no caso em que a temperatura é mantida constante a 40.0 °C: deixa de se observar uma deriva na diferença de potencial, que correspondia a um aumento de temperatura muito lento (cerca de 7 K/hora) de todo o sistema, devido à potência dissipada pelos sensores.

Da Figura IV.1b) pode-se também constatar que, para uma potência aplicada \dot{Q} de cerca de 90 mW e para uma temperatura do bloco θ_{viz} de 40.0 °C, a temperatura das resistências de referência (em contacto com azoto) ronda os 125 °C ($\approx 128 \Omega$), enquanto que a temperatura das resistências de medição (em contacto com néon) é de cerca de 101 °C. Este facto evidencia a diferença existente entre os coeficientes de troca de calor para os dois gases (a 300 K e 1 bar, $k(N_2) = 25.8 \text{ mW/m.K}$ e $k(Ne) = 48.3 \text{ mW/m.K}$). Existe ainda uma diferença entre as duas resistências de referência e as duas resistências de medição, que pode ter como origem ligeiras diferenças nos coeficientes de troca, quer devido a diferenças no posicionamento dos sensores nas câmaras ou a diferenças na morfologia das resistências (ver Figura III.2), quer devido ao facto de o seu valor óhmico a 0 °C poder não ser exactamente o mesmo. Destas informações conclui-se que existirá obrigatoriamente um *offset* aquando da montagem em ponte para medição do desequilíbrio, uma vez que *a priori* as resistências não são rigorosamente iguais.

Convém também evidenciar que, embora ambas as medições em série tenham sido realizadas com 1 bar de néon na câmara de teste e com 1 bar de azoto na câmara de referência, com uma corrente aplicada a cada resistência de 25 mA, existe uma diferença apreciável nos valores de tensão medidos em cada caso – isto deve-se ao facto de a temperatura, além de estar controlada, é também mais elevada do que a ambiente, aumentando o valor óhmico das próprias resistências.

Várias medições do tipo representado na Figura IV.1 b), obtidas fazendo variar a corrente e o gás (para uma pressão constante de 1 bar) permitiram obter as curvas experimentais \dot{Q} vs. ΔT representadas na Figura IV.2, sendo \dot{Q} medido para cada resistência como $i\Delta V$.

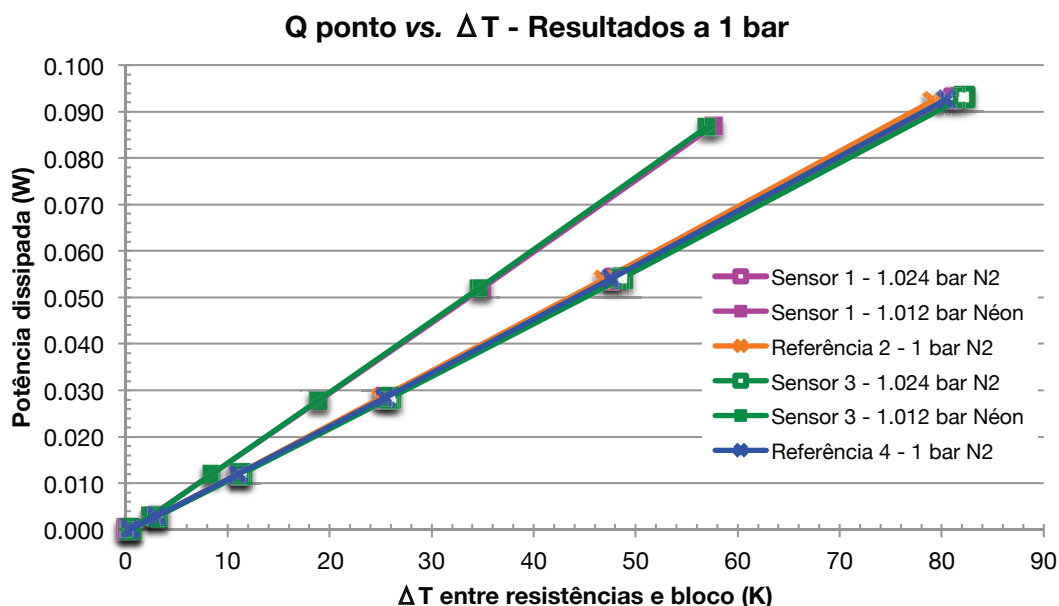


Figura IV.2: Gráfico da potência dissipada por cada uma das resistências em função da diferença de temperatura entre estas e o bloco a 40 °C.

De novo, é bastante notória a diferença de comportamento das resistências quando expostas a diferentes gases. Quando na presença de néon, a temperatura de estabilização das resistências é mais baixa que no caso do azoto, para a mesma potência aplicada: este resultado deve-se ao facto de o néon ter uma condutividade térmica superior à do azoto, sendo a troca de calor entre as resistências e o gás bastante mais eficiente.

Como mostrado na Figura IV.2, os resultados são bem representados por $\dot{Q} = UA_s \Delta T$, em que UA_s é o declive da recta, e ΔT é a diferença de temperatura $\theta - \theta_{viz}$, i.e., a diferença de temperatura entre o sensor e o bloco. Como a área de troca de calor é conhecida, obtém-se desde modo o coeficiente de troca de calor para cada uma das resistências, para cada um dos gases. Apesar do bloco de cobre estar controlado a 40.0 °C, as medições a baixa corrente (1 mA) indicam que a temperatura média do gás é de 38 °C, pelo que foi essa a temperatura considerada no cálculo de ΔT . A resistência tem dimensões 1.6x1.2x1.1 mm, fazendo com que a área de troca considerada seja de $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

Na Tabela IV.1 encontram-se resumidos os declives resultantes dos ajustes lineares realizados aos pontos experimentais mostrados na Figura IV.2, bem como os coeficientes de troca de calor calculados para cada caso.

Tabela IV.1: Declives \dot{Q} vs. ΔT obtidos a partir dos resultados e respectivos coeficientes de troca de calor.

Resistência	Gás	Declive medido (W/K)	Coeficiente de troca de calor (W/m ² .K)
Sensor 1	1.024 bar N ₂	1.146×10^{-3}	114.60
Sensor 3	1.024 bar N ₂	1.138×10^{-3}	113.80
Sensor 1	1.012 bar néon	1.513×10^{-3}	151.30
Sensor 3	1.012 bar néon	1.533×10^{-3}	153.30
Referência 2	1 bar N ₂	1.171×10^{-3}	117.10
Referência 4	1 bar N ₂	1.156×10^{-3}	115.60

Como já foi discutido a partir dos resultados da Figura IV.2, os coeficientes de troca de calor dos 4 sensores não são exactamente iguais, o que se traduz por declives $\dot{Q}/\Delta T$ que variam ligeiramente de um sensor para o outro. Por esta razão, e devido à impossibilidade de utilizar 4 coeficientes de troca diferente no modelo desenvolvido, utilizou-se uma média dos coeficientes para as resistências de referência para o azoto, e uma média dos coeficientes das resistências de medição para o azoto e para o néon, registados na Tabela IV.2.

Tabela IV.2: Coeficientes de troca de calor médios para os sensores e para as referências.

Resistências	Gás	Símbolo	Coeficiente de troca de calor médio (W/m ² .K)
Sensores	azoto – 1 bar	U_{N2}	114.20
Sensores	néon – 1 bar	U_{Ne}	152.30
Referências	azoto – 1 bar	U_{REF}	116.35

Constata-se que, para o mesmo gás (azoto), as resistências de referência apresentam um coeficiente de troca de calor diferente das resistências sensoras. Assim, é possível incluir este desequilíbrio no modelo para o catarómetro: no caso em que há azoto nas duas câmaras, utilizam-se dois coeficientes de troca diferentes – um coeficiente de troca obtido a partir das resistências de referência, e um coeficiente de troca para o azoto, obtido a partir das resistências sensoras.

Para avaliar a possibilidade deste catarómetro funcionar a pressões mais elevadas, estudou-se a variação dos coeficientes de troca dos dois gases em função da pressão. Para o efeito, determinaram-se os coeficientes de troca de calor para o néon e para o azoto num intervalo de pressões de 1 a 14 bar. Os resultados desta determinação para uma resistência encontram-se na Figura IV.3.

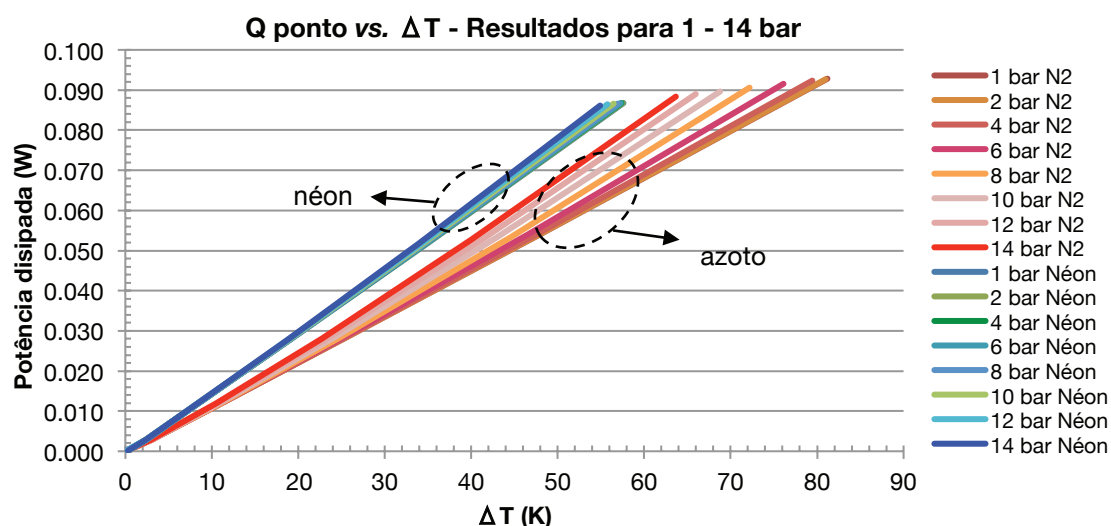


Figura IV.3: Gráfico da potência dissipada por uma resistência (sensor 1) em função da diferença de temperatura entre esta e o bloco de cobre, para pressões de 1 a 14 bar de néon e de azoto puros.

É notória a grande variação dos declives com a pressão nos resultados com azoto, ao passo que esta variação é muito mais reduzida com o néon. Visto que a condutividade térmica

é praticamente independente da pressão, este resultado indica que o transporte de calor por convecção deve aparecer com mais eficácia no caso do azoto [32]. Por outro lado, a relação entre \dot{Q} e ΔT deixa de ser linear: isto pode indicar também o aparecimento de fenómenos de convecção mal representados pela lei simples $\dot{Q} = UA_S \Delta T$. Uma avaliação mais pormenorizada destes resultados não cabe nesta dissertação.

IV.1.2 Medições em função da concentração e calibração

A primeira preocupação aquando das medições com o catarómetro em modo ponte (medição do desequilíbrio em função da composição da mistura) foi a estabilidade e reprodutibilidade do sinal de saída. Como foi referido em III.1.1, o bloco de cobre que constitui o catarómetro foi mantido a uma temperatura constante de 40.0 °C através de um controlador PID. Na Figura IV.4 comparam-se os resultados de duas medições com e sem controlo da temperatura.

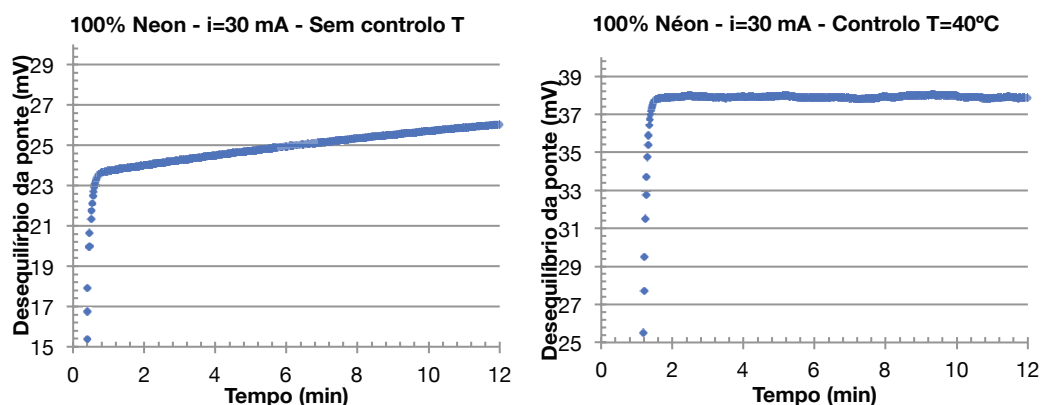


Figura IV.4: Comparação do sinal de saída do catarómetro com e sem controlo de temperatura. Em ambos os casos a corrente de alimentação é de 30 mA.

Em ambos os casos, a câmara de referência contém 1 bar de azoto e a câmara de teste contém 1 bar de néon, e a corrente de alimentação é de 30 mA (*i.e.*, ≈ 15 mA em cada resistência). Estes resultados vêm confirmar o que foi referido na literatura e o que aparece na Figura IV.1: o controlo de temperatura traduz-se numa melhoria significativa do tempo de estabilização do sinal, bem como na reprodutibilidade do mesmo. Quando se observa o caso em que não existe controlo de temperatura, a temperatura do laboratório e as flutuações do mesmo durante o dia revelaram-se críticas no funcionamento do catarómetro, não sendo possível obter um sinal estável.

A tensão de desequilíbrio do catarómetro aumenta com o aumento da temperatura, ou seja, melhora-se a sua sensibilidade. Sem controlo de temperatura, o bloco encontrava-se a cerca de 26 °C, e o sinal de saída do catarómetro ronda os 25 mV; com controlo de temperatura a 40 °C, o sinal de saída é aumentado significativamente, para cerca de 38 mV.

O catarómetro foi calibrado para misturas de néon e azoto com cinco composições diferentes (0%, 25%, 50%, 75% e 100% néon) a 1 bar, e para três correntes de alimentação (30, 35 e 40 mA). Em todos os casos, na referência existia 1 bar de azoto e a temperatura do bloco foi controlada a 40.0 °C. Os resultados destes testes encontram-se na Figura IV.5.

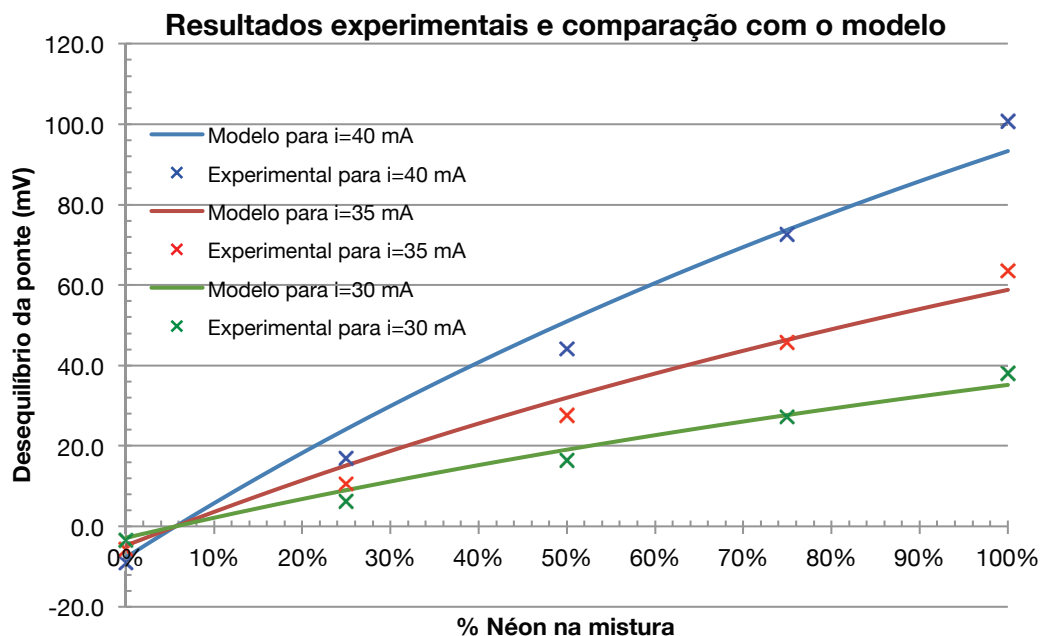


Figura IV.5: Resultados do desequilíbrio do catarómetro em função da fracção molar de néon na mistura, para medições realizadas a 1 bar. Comparação dos resultados experimentais do catarómetro com o respectivo modelo teórico, para as três correntes de alimentação testadas.

As curvas designadas por “modelo” foram calculadas através das Eq. II.24 e II.25, fazendo variar a corrente de alimentação para cada um dos três casos, e fazendo variar a fracção molar de néon na mistura em cada um; todos os outros parâmetros (tais como a temperatura) mantiveram-se idênticos. Para o cálculo do coeficiente de troca de calor para cada mistura, consideraram-se os coeficientes de troca de calor para os sensores, obtidos experimentalmente em IV.1.1, e calculou-se o coeficiente de troca em função da concentração em néon através da Eq. II.25. Constata-se que o desequilíbrio da ponte parece variar linearmente com a concentração de néon na mistura, para as três correntes consideradas.

Verifica-se que o modelo teórico descreve globalmente os resultados mas em que nenhum dos casos é capaz de descrever rigorosamente os resultados experimentais. Note-se que este tipo de medição é uma medição diferencial, que é muito sensível a pequenas dissimetrias ou imperfeições no sistema. Foi possível também observar que o desequilíbrio experimental da ponte variava linearmente com a concentração para medições a 1 bar, e o modelo não é linear. É no entanto importante notar que existe um avanço relativamente ao modelo inicial: o facto de se ter introduzido um coeficiente de troca de calor diferente para o azoto na câmara de referência e para a câmara de medição faz com que se consiga prever correctamente o desequilíbrio da ponte quando esta deveria estar “equilibrada”, ou seja, é possível prever o *offset* quando se tem o mesmo gás nas duas câmaras. Este resultado é importante, pois verifica-se que o *offset* não tem origem na electrónica associada a este dispositivo, sendo antes devido a uma característica térmica do sistema, *i.e.*, ao facto de as resistências não trocarem calor com a mesma eficácia. No que respeita aos resultados para

misturas ricas em néon, por outro lado, existe uma discrepância inferior a 10% entre os resultados experimentais e o modelo. Tal facto pode dever-se à impossibilidade de incluir um coeficiente de troca de calor para cada um dos elementos resistivos, sendo necessário usar um valor médio que poderá não prever os resultados muito rigorosamente.

Devido ao facto de o modelo não descrever correctamente os resultados experimentais, obteve-se uma curva de calibração para cada uma das correntes de alimentação. Os resultados experimentais de V_{kath} em função da concentração de néon (x) parecem ser bem descritos por uma expressão da forma $V_{kath}(x) = \beta x + \gamma$, pelo que se procedeu a uma linearização dos mesmos. Os resultados encontram-se na Figura IV.6.

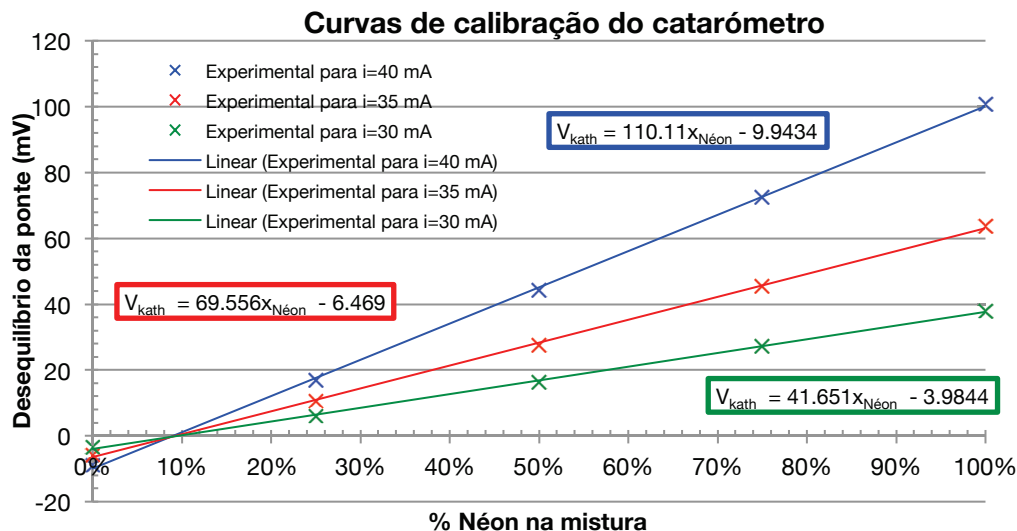


Figura IV.6: Curvas de calibração obtidas para o catarómetro, que relacionam o desequilíbrio da ponte em função da concentração de néon na mistura, para as três correntes de alimentação testadas.

Constata-se que, nos três casos, a relação entre o desequilíbrio da ponte e a concentração de néon é linear para medições a 1 bar. O catarómetro pode então ser usado para medir a composição de uma mistura binária de néon e azoto, a 1 bar, sendo possível determinar a concentração de néon na mesma, definindo a corrente de alimentação:

$$x_{Néon}(i = 30 \text{ mA}) = 2.40 \times 10^{-2} \times V_{kath} + 9.57 \times 10^{-2}$$

$$x_{Néon}(i = 35 \text{ mA}) = 1.44 \times 10^{-2} \times V_{kath} + 9.30 \times 10^{-2}$$

$$x_{Néon}(i = 40 \text{ mA}) = 9.08 \times 10^{-3} \times V_{kath} + 9.03 \times 10^{-2}$$

com V_{kath} em mV e $x_{Néon}$ em fracção molar. A sensibilidade máxima do catarómetro existe para uma corrente de alimentação de 40 mA e é de 1.10 mV/%, o que é bastante satisfatório, uma vez que se observou uma tensão parasita de apenas 1.5 μ V durante a realização das experiências e que as flutuações de tensão durante uma medição não excedem ≈ 0.3 mV (i.e. 0.3%). Observa-se que a tensão de desequilíbrio máxima do catarómetro aumenta com a corrente de alimentação: para 30 mA obtém-se uma sensibilidade de cerca de 0.42 mV/%, enquanto que com 40 mA obtém-se 1.10 mV/%. Na Tabela IV.3 comparam-se os resultados experimentais para a concentração com os obtidos através da calibração.

Tabela IV.3: Comparação dos valores de concentração da mistura nominais com os obtidos através da calibração, para uma corrente de alimentação de 40 mA.

% de néon gerada na mistura	% de néon medida	Desvio (%)
0%	0.85%	0.85%
25%	24.43%	0.57%
50%	49.15%	0.85%
75%	74.98%	0.01%
100%	100.55%	0.55%

As diferenças observadas entre os resultados expostos na tabela acima podem ter várias origens: em primeiro lugar, os resultados obtidos podem não ser exactamente descritos por uma recta. Além do mais, existe um erro experimental associado à concentração nominal das misturas, que pode não corresponder exactamente aos valores considerados. Os desvios observados podem ainda provir de erros da medição, que podem ter que ver com a reprodutibilidade do sistema.

Ainda assim, e para o efeito que se pretende no laboratório, considera-se que o catarómetro desenvolvido tem a sensibilidade e reprodutibilidade desejadas, e cuja calibração apresenta desvios inferiores a 1%. Salienta-se ainda o facto de este dispositivo ter sido construído inteiramente no laboratório e nas oficinas, com um custo francamente inferior aos catarómetros disponíveis no mercado (ver Anexos).

IV.1.3 Medições em função da pressão

Na Figura IV.7 mostram-se os resultados obtidos com o catarómetro, para três concentrações diferentes de néon na mistura (0%, 53% e 100%), testadas para uma gama de pressões de 1 a 12 bar. Note-se que esta pressão se refere apenas à câmara que contém os sensores; a câmara de referência foi sempre mantida com 1 bar de azoto puro. Pelo facto de se obter maior sensibilidade, optou-se por utilizar uma corrente de alimentação de 40 mA.

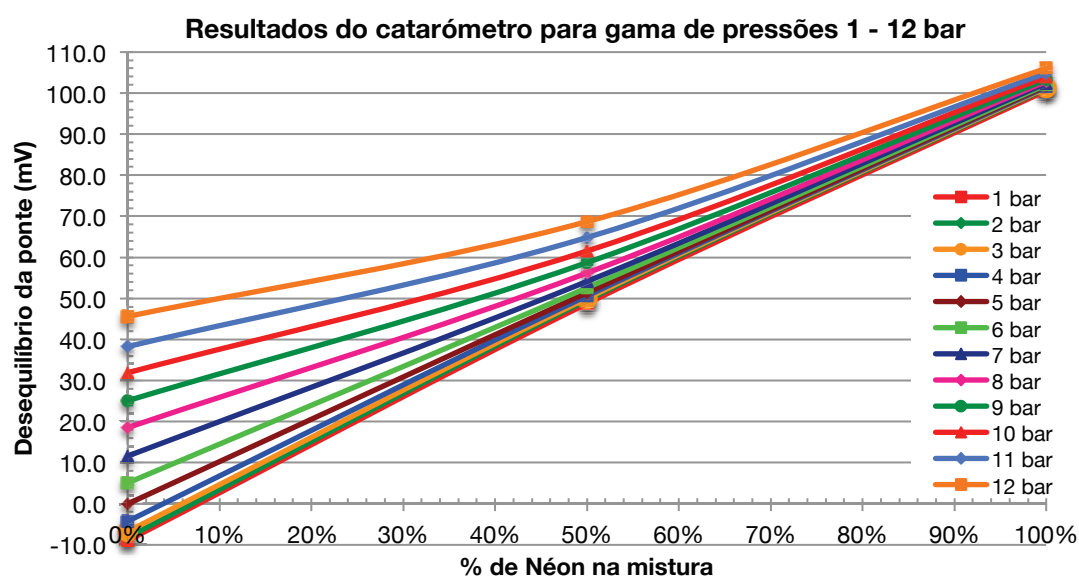


Figura IV.7: Resultados obtidos experimentalmente com o catarómetro, mostrando o desequilíbrio da ponte em função da concentração de néon na mistura, para pressões de 1 a 12 bar.

Ao analisar os resultados obtidos com o catarómetro nesta gama de pressões, torna-se evidente que, com o aumento da pressão, a linearidade perde-se. Até cerca de 5-6 bar, ainda se pode considerar que o desequilíbrio registado na ponte varia linearmente com a concentração de néon; a partir desse valor de pressão, a não-linearidade do sistema torna-se demasiado influente. Estes resultados reflectem as mudanças dos coeficientes de troca de calor medidos experimentalmente e representados na Figura IV.3: na zona rica em néon, o desequilíbrio da ponte varia pouco, devido ao facto de o coeficiente de troca medido para o néon variar pouco com a pressão; na zona rica em azoto, no entanto, esta variação é muito evidente, o que já era esperado visto que as medições dos coeficientes de troca indicaram uma forte dependência dos mesmos com a pressão. Foi já referido por alguns autores que o uso de azoto em catarómetros pode levar a problemas de linearidade [16] e de convecção [32]. Para descrever correctamente os fenómenos envolvidos, seria necessário um estudo mais completo dos resultados da Figura IV.3, que como já se referiu não tem lugar nesta dissertação.

Conclui-se que o catarómetro apresenta um bom funcionamento para os efeitos propostos. Este exhibe um comportamento reprodutível para pressões de trabalho de 1 bar, que pode ser descrito através de uma linearização, enquanto que para altas pressões é necessário proceder a estudos mais complexos.

IV.1.4 Testes com diferentes orientações

Como poderá ser conveniente montar o catarómetro em locais onde não seja possível garantir uma posição perfeitamente estável e horizontal, considerou-se pertinente estar o dispositivo em três orientações diferentes.

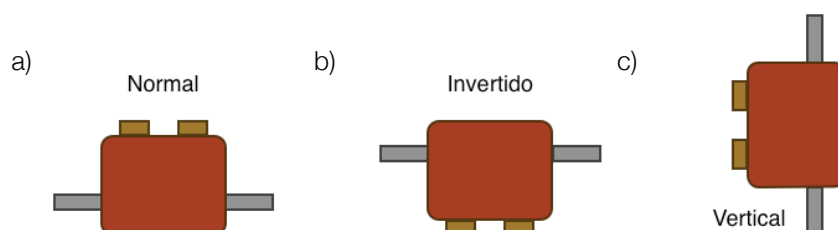


Figura IV.8: Diferentes posições em que o catarómetro foi testado: a) Posição normal de funcionamento; b) Posição invertida de 180°, com os sensores na parte inferior do dispositivo; c) Posição vertical, onde os sensores não estão no mesmo plano horizontal.

Estes testes foram realizados com o catarómetro a funcionar em modo ponte, ou seja, no modo de medição de concentração da mistura. Usaram-se duas misturas, 100% e 75% néon, ambas a uma pressão de cerca de 1 bar, sempre com azoto puro na referência. Testaram-se as três posições indicadas na Figura IV.8 para correntes de alimentação de 30 e 40 mA. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela IV.4.

Tabela IV.4: Comparação dos resultados do catarómetro para duas misturas, medidas sob três orientações diferentes.

Gás de amostragem	Orientação do catarómetro	V_{kath} para $i=30$ mA (mV)	V_{kath} para $i=40$ mA (mV)
100% néon	Normal	38.024	100.797
	Invertido	38.002	100.718
	Vertical	38.020	100.630
75% néon	Normal	27.172	72.636
	Invertido	26.642	71.120
	Vertical	27.639	71.130

Observa-se, nos quatro casos, que o valor do desequilíbrio da ponte não se alterou significativamente, sendo o pior dos casos um desvio de 1.526 mV entre valores para 75% néon a 40 mA – esta diferença pode corresponder não só ao catarómetro como a uma composição da mistura ligeiramente diferente. Embora a mistura usada para as três orientações tenha sido a mesma, basta que esta não estivesse completamente homogénea para se poder verificar uma diferença deste tipo.

Ainda assim, considera-se que o catarómetro funciona de modo idêntico nas três orientações testadas, confirmando que os efeitos da convecção nesta gama de pressão são desprezáveis. O desvio máximo observado para 75% néon representa um erro inferior a 1.5% na composição da mistura, que se considerou satisfatório e mais que aceitável para a utilização prevista.

IV.2 Misturas binárias a baixas temperaturas

Neste subcapítulo apresentam-se os resultados obtidos com azoto puro e com misturas de néon e azoto a baixas temperaturas, utilizando a célula descrita na secção III.2. Analisam-se as curvas de pressão e temperatura em função do tempo e as curvas de pressão em função da temperatura obtidas durante alguns aquecimentos e arrefecimentos, bem como a influência da pressão de enchimento nos fenómenos de transferência de matéria e calor. Mostram-se os primeiros resultados obtidos com as misturas, que indicam que pode existir uma mudança no diagrama de fases do azoto devido à introdução de néon.

IV.2.1 Testes preliminares com azoto puro: descrição da dinâmica da célula

Antes de se proceder à investigação do comportamento das misturas binárias de néon e azoto nesta nova célula, tornou-se necessário realizar alguns testes numa “zona de conforto”, *i.e.*, utilizando um fluido puro bem conhecido, o azoto. O objectivo destes testes foi o estudo do comportamento térmico geral da célula para várias pressões de enchimento, e ainda algumas medições de condução de calor através da parte adiabática da célula (tubo de aço inox).

Assim, realizaram-se testes com várias pressões de enchimento de azoto puro, nomeadamente 1.5, 3, 6 e 12 bar. Para efeitos de descrição da dinâmica da célula, apenas serão analisados neste relatório os resultados para 1.5 bar (célula quase vazia) e para 12 bar (célula cheia). Caracterizando estes dois extremos, é possível compreender o comportamento térmico da célula consoante a localização do líquido, e validar os cálculos efectuados para determinação da temperatura através da medição da sua pressão.

Durante as várias experiências realizadas, foram medidas e registadas várias temperaturas do sistema: T_{DF} , T_{RE} , T_{Base} e $T_{gás}$. A temperatura T_{DF} diz respeito à temperatura do dedo frio do criorefrigerador, enquanto que T_{RE} é a temperatura do reservatório da célula. Como o interruptor térmico utilizado foi mantido no estado ON (estado de boa condução térmica) durante toda a duração das experiências, $T_{DF} \approx T_{RE}$. A temperatura T_{Base} diz respeito à base de cobre da célula, que está desacoplada termicamente do reservatório através do tubo de aço inoxidável.

Finalmente, é preciso definir $T_{gás}$, que é a temperatura da interface gás-líquido do azoto ou do néon, obtida através da medição da pressão através de ajustes realizados às respectivas curvas de saturação gás-líquido, obtidas através do NIST, e das curvas gás-sólido do azoto [12] e do néon [13]. $T_{gás}$ apenas é válido quando existe líquido ou sólido dentro da célula. Esta temperatura é a única medida indirectamente, mas é de extrema importância na compreensão do comportamento térmico da célula: quando $T_{gás}$ toma o mesmo valor que uma das temperaturas medidas directamente (T_{RE} ou T_{Base}), isto significa que a interface gás-líquido ou gás-sólido se encontra nesse local. Por exemplo, quando existem condições para a formação de líquido, se $T_{gás} = T_{Base}$, a interface líquido-gás encontra-se em contacto com a base da célula; se $T_{gás} = T_{RE}$, a interface encontra-se no reservatório.

A Figura IV.9 mostra a localização dos termómetros descritos, bem como o manómetro de pressão à temperatura ambiente que possibilita obter $T_{gás}$. Estão indicados também os dois aquecimentos utilizados.

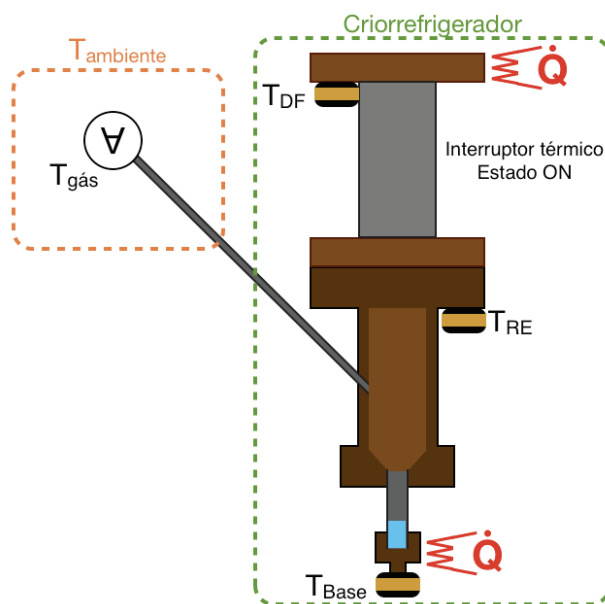


Figura IV.9: Esquema da célula, evidenciando os termómetros usados, a sua notação e localização. A temperatura $T_{gás}$ foi obtida através da pressão, medida à temperatura ambiente. Os símbolos \dot{Q} identificam as zonas onde existem aquecimentos.

Durante a análise de resultados, serão indicadas ainda duas grandezas importantes na compreensão do comportamento da célula: o volume de líquido condensado $V_{líquido}$, e a altura equivalente de líquido no tubo de inox, $h_{equivalente}$ (Figura IV.10). Esta altura diz respeito à altura de líquido correspondente a $V_{líquido}$, considerando a secção do tubo de aço inoxidável e arbitrando que todo o líquido se encontra na base da célula e no tubo, *i.e.*, que o líquido que se formou escorreu para o fundo da célula.



Figura IV.10: Esquema da base da célula e do tubo de aço inoxidável, e do significado de $h_{equivalente}$. O valor de 14 mm corresponde à altura do tubo até que este entre em contacto como reservatório da célula.

Visto que o tubo tem 14 mm de altura desde o fundo da base da célula até entrar em contacto com o reservatório, uma altura equivalente até 14 mm tem um significado real: corresponde à altura até à qual existe líquido dentro do tubo. Uma $h_{equivalente}$ superior a 14 mm significa que a base e o tubo de aço inoxidável estão cheios de líquido, e que este chega ao reservatório. Por outro lado, o diâmetro interno do tubo é de 3 mm, o que corresponde a uma secção de 7 mm²: assim, cada 10 mm³ correspondem a uma altura de 1.4 mm de líquido.

Os cálculos exactos que permitiram calcular o volume de líquido e a sua altura equivalente na célula encontram-se em apêndice.

Descrição da dinâmica da célula

Na Figura IV.11 encontram-se os resultados de pressão e temperatura em função do tempo para uma pressão de enchimento de 1.5 bar de azoto, que correspondem a um volume de líquido condensado a 65 K de 15 mm³ ($h_{equivalente} = 2.1$ mm). Distinguem-se várias zonas no gráfico, de A a F, que representam acontecimentos distintos e importantes para a compreensão da dinâmica desta célula. O início da experiência, *i.e.* os primeiros 60 minutos não foram mostrados por se tratar do arrefecimento do sistema célula+gás desde os 300 K.

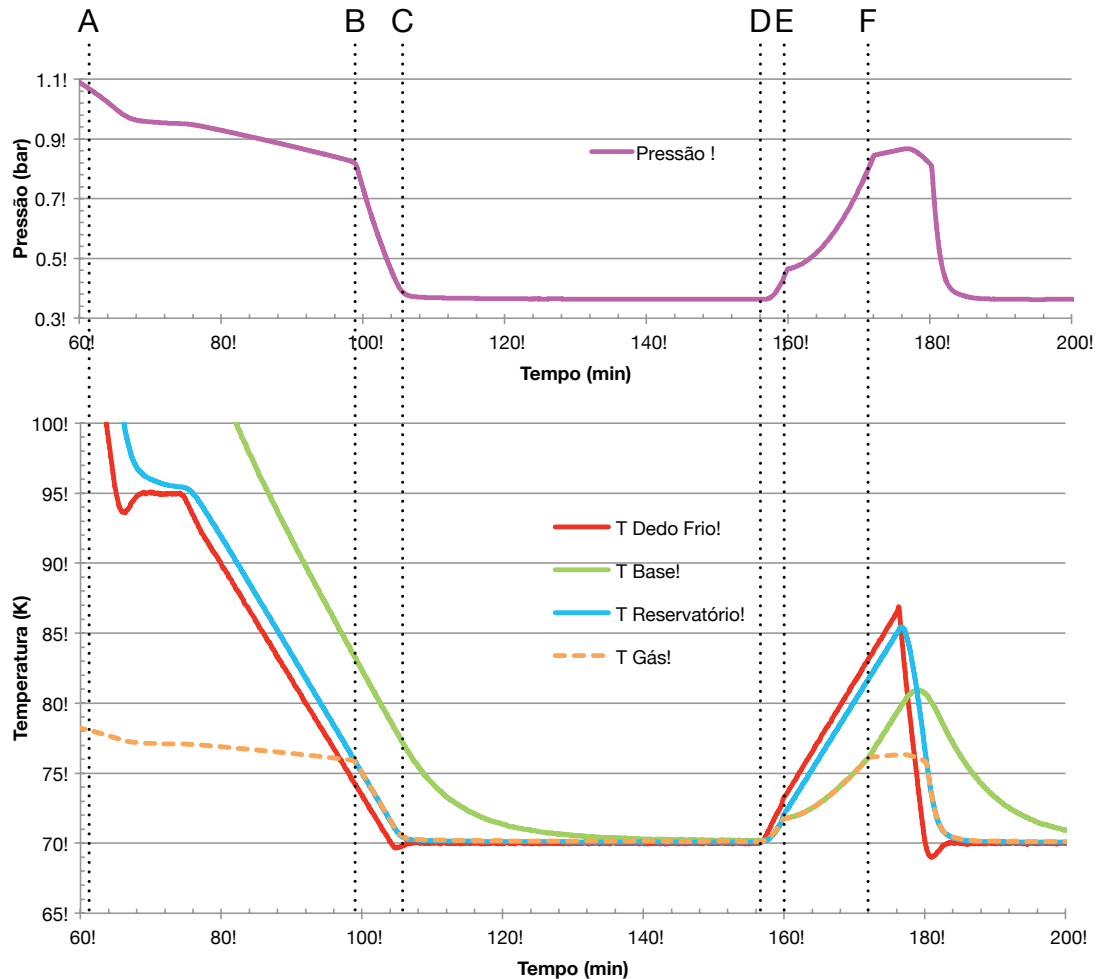


Figura IV.11: Resultados da experiência realizada com 1.5 bar de azoto puro. A curva tracejada foi obtida através da medição da pressão e não representa resultados experimentais obtidos directamente.

Segue-se a descrição das várias zonas do gráfico:

A→B: o sistema continua a ser arrefecido (com uma estabilização temporária de temperatura entre os 68 e os 78 min), existindo apenas gás no interior da célula. A diminuição de pressão deve-se apenas à descida da temperatura e a sua evolução pode ser prevista pela lei dos gases ideais. Note-se que $T_{Base} > T_{RE}$ pois a base está a ser arrefecida por condução através do sistema tubo de inox + gás, e o processo é lento devido à má condutividade térmica do conjunto.

B: o azoto existente no interior da célula começa a condensar (aos 76 K, 8.2 bar), existindo formação de líquido nas paredes do mesmo. Neste instante $T_{gás} = T_{RE}$, o que indica

inequivocamente que existe líquido no reservatório: o líquido forma-se em cima pois esta é a zona mais fria da célula.

B→C: este período corresponde à condensação de cada vez mais azoto líquido no reservatório, comprovado pela igualdade de temperaturas $T_{gás} = T_{RE}$. Isto significa que existiu a formação de um filme de líquido que cobriu as paredes do reservatório, não sendo suficiente para escorrer e cair na base. Como $T_{gás} = T_{RE} < T_{Base}$, pode-se concluir que não existe qualquer líquido na base, e que o arrefecimento desta se deve apenas à potência que atravessa o tubo de aço inox. Nesta fase a transformação de gás em líquido conduz a uma diminuição muito rápida da pressão.

C→D: o sistema permaneceu a uma temperatura controlada de 70 K, para que fosse possível observar o comportamento da base da célula. Durante este período, T_{Base} acaba por atingir a temperatura do reservatório, por condução térmica através do sistema gás+tubo e não devido a uma eventual queda de líquido: caso fosse este o caso, teria havido uma queda abrupta de T_{Base} . Quando o sistema atinge o equilíbrio e $T_{Base} = T_{gás} = T_{RE}$, o líquido pode ter condensado homogeneamente por todo o interior da mesma (reservatório, tubo e base).

D→E: durante este período de tempo, é possível observar os resultados de um aquecimento da célula, a partir do dedo frio, iniciado em D. Entre os instantes D e E todas as temperaturas (T_{Base} , $T_{gás}$ e T_{RE}) sobem em conjunto, indicando que existe líquido tanto no reservatório como a base da célula; no entanto este período é bastante curto devido à pouca quantidade de líquido existente.

E→F: como a célula está a ser aquecida a partir do reservatório, a base passa a ser a zona mais fria, e o líquido remanescente vai voltar a condensar na base da célula: este comportamento é confirmado pela igualdade $T_{Base} = T_{gás}$. Observa-se ainda que $T_{RE} > T_{gás}$ devido à existência do tubo de aço inox que desacopla termicamente a base do reservatório. Finalmente, em F o líquido evapora-se por completo e o azoto sai da sua curva de saturação, voltando a existir apenas gás dentro da célula: a partir deste instante, $T_{gás}$ deixa de fazer sentido.

Da observação da Figura IV.11 e da descrição da mesma, conclui-se que $T_{gás}$ indica onde existe líquido dentro da célula: se alguma temperatura (T_{RE} ou T_{Base}) for igual a $T_{gás}$, isso significa que a interface gás-líquido do azoto se encontra nessa parte da célula. Comparando o seu comportamento com a pressão, observa-se que são idênticos. Assim, e na impossibilidade de calcular $T_{gás}$, como acontece com as misturas de gases, pode-se inferir sobre a localização da interface gás-líquido através da observação da pressão: *quando o comportamento da base ou da célula forem paralelos ao comportamento da pressão, é aí que se encontra interface*. Esta informação é de extrema importância e será utilizada ao longo da interpretação dos resultados obtidos.

Na Figura IV.12 apresentam-se os resultados obtidos para uma pressão de enchimento de 12 bar de azoto (154 mm³ de líquido condensado a 65 K, $h_{equivalente} = 21.8$ mm). Como $h_{equivalente}$ é superior a 14 mm, isto significa que existe uma coluna de líquido que enche a base e o tubo de aço inox, e chega ao reservatório (ver Figura IV.10). É importante analisar este caso em contraste com o anterior (pressão de enchimento de 1.5 bar), pois existem alterações importantes na dinâmica da célula, que provêm da maior quantidade de líquido existente.

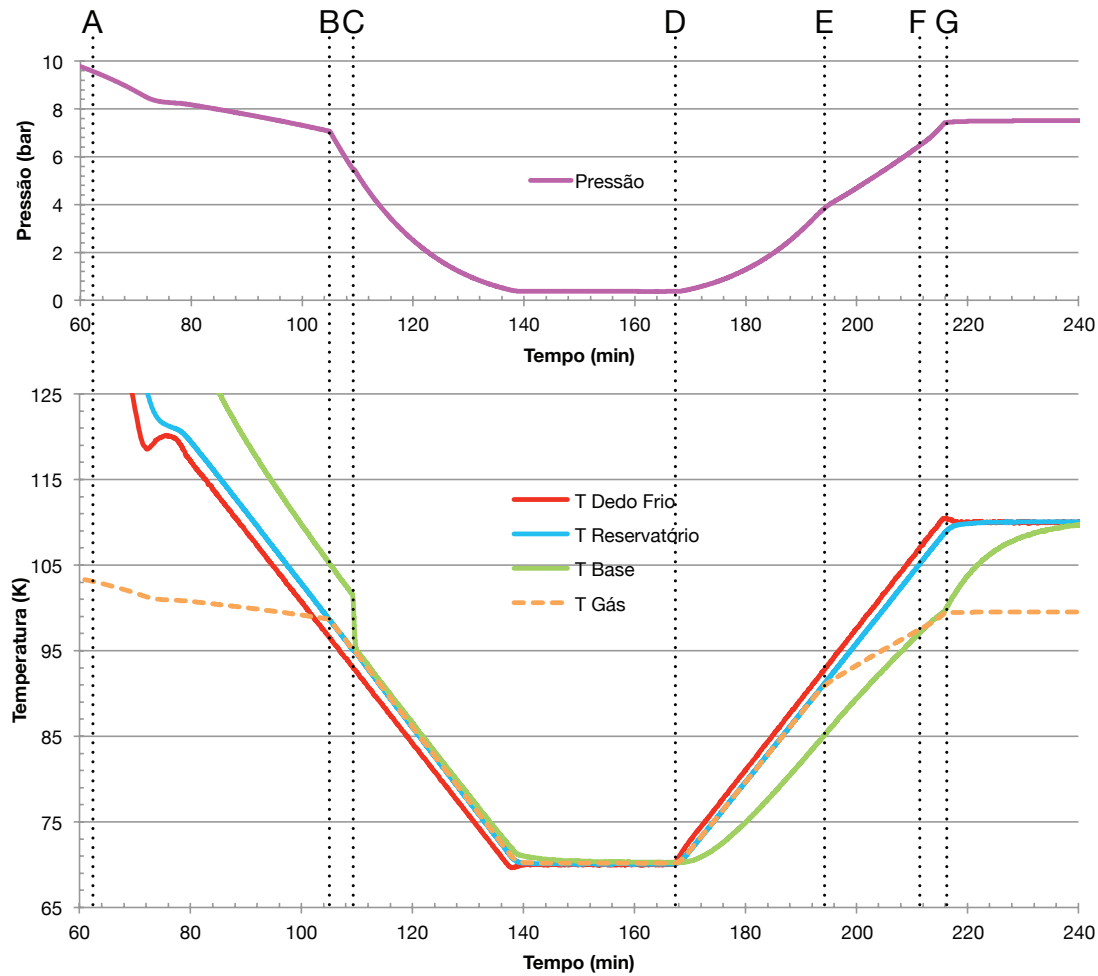


Figura IV.12: Resultados da experiência realizada com 12 bar. O gráfico mostra um arrefecimento típico seguido de um aquecimento à mesma velocidade.

É possível distinguir sete eventos diferentes (A-G) nesta experiência:

A→B: este período corresponde ao arrefecimento da célula e do azoto gasoso, com decréscimo de pressão devido apenas ao arrefecimento do gás.

B: neste instante inicia-se a condensação de azoto no reservatório ($T_{gás} = T_{RE}$). O azoto que se condensa forma um filme nas paredes do reservatório, não escorrendo para a base da célula, razão pela qual $T_{RE} < T_{Base}$.

B→C: durante este curto período de tempo o azoto existente na célula continua a condensar, aumentando a quantidade de líquido existente.

C: dá-se a queda de líquido na base da célula, evidenciada pela descida brusca de T_{Base} : tem-se agora $T_{Base} = T_{gás} = T_{RE}$, o que significa que existe líquido tanto na base como no reservatório. Neste instante, $V_{líquido} = 47 \text{ mm}^3$, o que corresponde a $h_{equivalente}$ de 6.7 mm. Entre os instantes C e D, a condensação de azoto continuou, até estabilização de toda a célula a uma temperatura de 70 K, à qual corresponde m volume total de 154 mm^3 de líquido, $h_{equivalente} = 21.8 \text{ mm}$.

D→E: após aplicação de uma rampa de aquecimento a partir do dedo frio, observa-se o aquecimento generalizado de toda a célula. Note-se que T_{Base} se encontra desacoplada

termicamente do resto da célula, existindo um gradiente significativo entre esta e o reservatório. Isto deve-se ao facto de existir uma coluna de líquido que enche a base e o tubo de aço inox, chegando até ao reservatório (razão pela qual $T_{gás} = T_{RE}$); note-se que o azoto líquido é mau condutor térmico.

E→F: este período é caracterizado pelo facto de $T_{gás} \neq T_{Base} \neq T_{RE}$. No instante E, evaporou-se azoto líquido suficiente para que a interface gás-líquido deixe de estar em contacto com o reservatório da célula: a partir deste instante $T_{gás} \neq T_{RE}$. Entre E e F o líquido vai descendo progressivamente ao longo do tubo de aço inoxidável, *i.e.*, a interface gás-líquido encontra-se em contacto com o mesmo e não com o reservatório ou com a base: $T_{Base} < T_{gás} < T_{RE}$. Em F, a interface gás-líquido entra em contacto com a base da célula, pelo que $T_{Base} = T_{gás}$.

F→G: durante este período, o líquido restante que se encontra na base da célula evapora-se, deixando de existir líquido em G, altura em que o azoto sai da curva da saturação e em que $T_{gás}$ deixa de fazer sentido.

Formação e queda de líquido na base da célula

Há um aspecto bastante importante nos resultados da experiência realizada com 12 bar, que não é observável para a pressão de enchimento de 1.5 bar – trata-se da queda de líquido na base da célula, marcada pela queda abrupta da sua temperatura (Figura IV.12, período BC). O facto de não se observar queda de líquido para pressões de enchimento mais baixas tem que ver com a quantidade de líquido formada. Apesar de o propósito inicial ser identificar a formação de líquido através da queda da temperatura da base, o que significaria que até a primeira gota formada iria escorrer por acção da gravidade, apenas se observou esta queda abrupta de temperatura para pressões de enchimento iguais ou superiores a 6 bar (75 mm³ de líquido a 65 K). De seguida apresenta-se uma possível explicação para que tal aconteça.

A tensão superficial de uma interface gás-líquido depende da temperatura do mesmo: por exemplo, para o azoto puro, com o aumento da temperatura, a tensão superficial decresce, até se anular no ponto crítico. Quando existe um gradiente de temperatura ao longo de uma interface líquida, a força tangencial devido à tensão superficial “puxa” o líquido ao longo da superfície, das regiões de reduzida tensão superficial para as zonas onde esta é mais elevada. este fenómeno tem o nome de efeito de Marangoni ou efeito termocapilar [33], ilustrado na Figura IV.13.

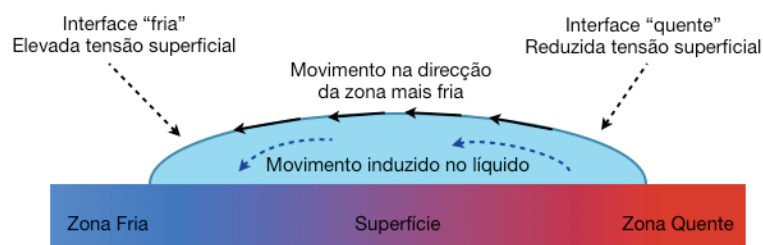


Figura IV.13: Ilustração do efeito de Marangoni induzido através de um gradiente de temperatura. Uma fonte de calor (a superfície quente) aquece uma zona da gota ou filme, originando um gradiente na tensão superficial. A região com elevada tensão superficial puxa o líquido ao longo da superfície, para longe da zona de baixa tensão superficial.

No entanto, visto que a movimentação do líquido depende não só dos gradientes de tensão superficial, mas também da sua viscosidade, e das propriedades do ambiente envolvente, é difícil descrever este efeito do ponto de vista teórico ou quantitativo.

No caso em discussão, a base da célula está normalmente mais quente que o reservatório, devido ao facto de estar desacoplada termicamente do mesmo. Assim, existe a possibilidade de o líquido que se forma permanecer na zona mais fria (o reservatório): o gradiente de temperatura ao longo do tubo de aço inox impele o filme de líquido na direcção do reservatório, contrariando a gravidade e impedindo a queda de líquido. Ainda que o gradiente de temperatura observado não seja muito elevado, este fenómeno pode não ser desprezável.

No entanto, o factor que se pensa ser determinante na dinâmica da queda de líquido é o ângulo de contacto do mesmo com a superfície interior da célula. Estudos realizados com líquidos criogénicos [34, 35] indicam que estes têm ângulos de contacto muito reduzidos (perto de 0°), efeito esse que é mais evidente quando a superfície de contacto é metálica, como o caso das paredes da célula. Assim, aliado ao facto de as paredes do reservatório estarem mais frias que o resto da célula, o azoto, à medida que condensa, vai formar um filme que reveste toda a superfície interna do reservatório de cobre, que está a uma temperatura homogénea, até que exista matéria condensada em quantidade suficiente para que se atinja o limite de percolação. Neste instante, haverá queda de líquido para a base da célula, ou este escorrerá pelas paredes da zona adiabática em direcção à base.

Tendo em conta estas limitações, apenas se consegue observar queda de líquido quando o volume condensado é superior a 75 mm³; caso contrário, este permanecerá alojado nas paredes do reservatório, e não cairá espontaneamente.

Observação do ponto triplo do azoto – Método 1

Além dos métodos de detecção de formação do líquido aquando da sua condensação, investigou-se a transição sólido-líquido do azoto no ponto triplo, visto que as características de pressão e temperatura desta transição deverão alterar-se na presença de néon. Na Figura IV.14 apresenta-se o resultado de um destes testes, para uma quantidade de matéria condensada de 35 mm³, correspondendo a uma pressão de enchimento de 3 bar. No instante inicial o azoto sólido encontra-se no reservatório ($T_{gás} = T_{RE}$), e está a ser aplicada uma potência de cerca de 5 mW à base da célula, razão pela qual $T_{Base} > T_{RE}$. A $t = 372$ min foi iniciada uma rampa de aquecimento a partir do dedo frio do criorefrigerador.

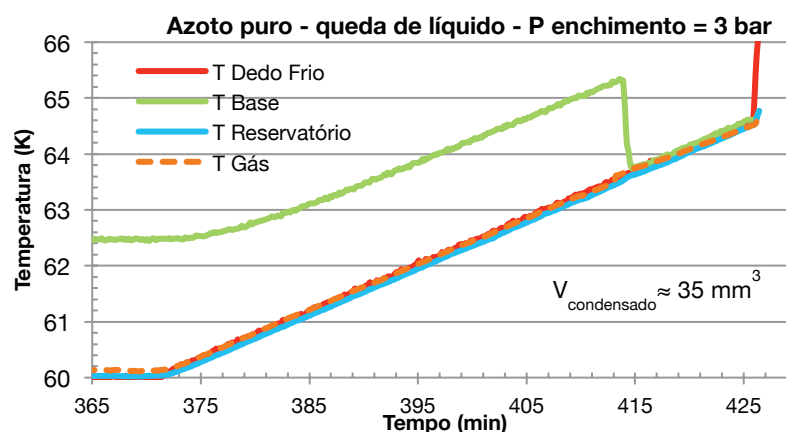


Figura IV.14: Formação e queda de líquido na base da célula, a partir da fase sólida. Experiência realizada com uma pressão de enchimento de 3 bar de azoto puro.

Devido à aplicação de uma potência de 5 mW constante na base, esta mantém o seu gradiente térmico à medida que o reservatório aquece. A $t = 409$ min, T_{RE} atinge e ultrapassa a temperatura do ponto triplo do azoto: a partir deste instante, o sólido derrete, e o líquido resultante molha as paredes do reservatório. No instante $t = 415$ min, o líquido que se foi acumulando nas paredes do reservatório escorre e vai cair na base da célula, provocando a queda abrupta de T_{Base} . A existência de líquido na base é também comprovada pelo facto de $T_{gás} = T_{Base}$. Este tipo de experiência pode ser considerada como um bom indicador de que houve uma mudança de fase perto da temperatura onde se observa uma descida de T_{Base} .

Este método foi testado para uma pressão de enchimento menor (1.5 bar, 15 mm³), mas devido ao facto de existir uma quantidade tão reduzida de matéria condensada, o líquido que se forma no reservatório quando este atinge e ultrapassa a temperatura do ponto triplo fica retido nas suas paredes, não se observando qualquer alteração na temperatura da base.

Observação do ponto triplo do azoto – Método 2

Para detectar o ponto triplo do azoto, é necessário identificar um patamar na evolução da pressão e da temperatura em função do tempo durante um aquecimento/arrefecimento, que correspondem à fusão/solidificação a temperatura e pressão constante. O objectivo desta experiência foi verificar se era possível observar estes patamares com azoto puro na célula. Existem duas dificuldades associadas a esta observação. Uma delas prende-se com a reduzida quantidade de líquido ou sólido que se forma: o patamar na curva $T(t)$ devido à fusão do sólido em líquido (ou devido à solidificação do líquido, caso se vá no sentido decrescente de temperatura) será muito curto. Por outro lado, devido à elevada capacidade calorífica da parte de cima da célula (reservatório), que está acoplada ao dedo frio, é muito difícil observar o ponto triplo quando a fase condensada se encontra no reservatório. Com efeito, neste caso, o calor fornecido para aumentar a temperatura das paredes da célula é muito superior ao calor latente necessário para fundir a quantidade muito reduzida de sólido: os patamares esperados de pressão e temperatura serão de muito curta duração.

Assim, é necessário garantir que o líquido e sólido se encontram na base da célula, que por estar desacoplada termicamente do resto e ter uma massa (térmica) reduzida, permite observar o ponto triplo mais claramente. Na Figura IV.15 encontra-se a observação experimental do ponto triplo do azoto puro, para uma pressão de enchimento de 1.5 bar, que corresponde a um volume de líquido/sólido de cerca de 15 mm³.

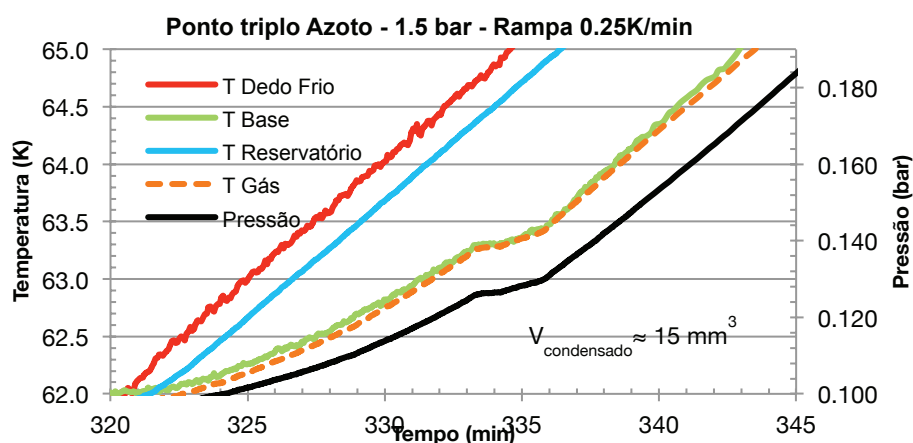


Figura IV.15: Observação do ponto triplo do azoto, para uma pressão de enchimento de 1.5 bar de azoto puro, com uma rampa de aquecimento do reservatório de 0.25 K/min.

Entre $t = 333$ min e $t = 336$ min, observa-se que tanto a pressão como a temperatura da base são praticamente constantes: a fusão do sólido em líquido, a uma pressão e temperatura constantes, é característica do ponto triplo de uma substância. Confirma-se também que, como $T_{gás} = T_{Base}$, a fase condensada se encontra na base da célula como pretendido.

Devido a pequenos desvios na calibração dos termómetros, em particular do termómetro colocado na base da célula, o ponto triplo foi observado a uma temperatura de 63.3 K, existindo um desvio de 150 mK em relação ao valor tabelado (63.15 K); no entanto, a pressão medida corresponde aos 125 mbar esperados. A temperatura e a pressão apenas se mantêm constantes durante cerca de um minuto, devido à reduzida quantidade de matéria condensada existente.

Esta experiência permitiu confirmar que se consegue observar o ponto triplo do azoto quando a matéria condensada se encontra na base da célula, mesmo para quantidades tão reduzidas quanto 15 mm^3 – tanto em termos de temperatura como de pressão. A experiência serviu também para determinar o desvio associado ao termómetro da base, que se concluiu ter um desvio de 150 mK acima do valor de temperatura real.

IV.2.2 Medições de condutância térmica da zona adiabática

Uma das razões pela qual se construiu uma célula cuja base está termicamente desacoplada do reservatório foi a possibilidade de realizar medições de condução térmica. Foram realizadas medições preliminares com a célula vazia, para obter a condutância através do tubo fino de aço inoxidável, e também medições em que o tubo (e a base) continham azoto, quer na fase líquida quer na fase sólida. O objectivo destas medições é averiguar se é possível distinguir a existência de líquido ou sólido através de alterações na condutância da zona adiabática: se se observar o efeito termossifão, apenas possível com a existência de líquido, a transferência de calor ao longo desta zona deverá ser muito mais eficaz que a simples condução térmica.

Na Figura IV.16 apresentam-se os resultados das medições da condução térmica realizadas, com a célula em vácuo², numa gama de temperaturas entre os 30 e os 150 K. Pelo facto de a célula se encontrar em vácuo, a condução apenas se efectua através das paredes finas de aço inox que constituem a zona adiabática da célula.

² O sistema foi bombeado com uma bomba rotativa a 300 K e foi fechado antes de se proceder ao arrefecimento. Espera-se, graças ao fenómeno de criobombeamento, uma pressão inferior a 10^{-4} mbar, que conduz a uma condução molecular muito inferior à condução térmica através das paredes do tubo de aço inoxidável.

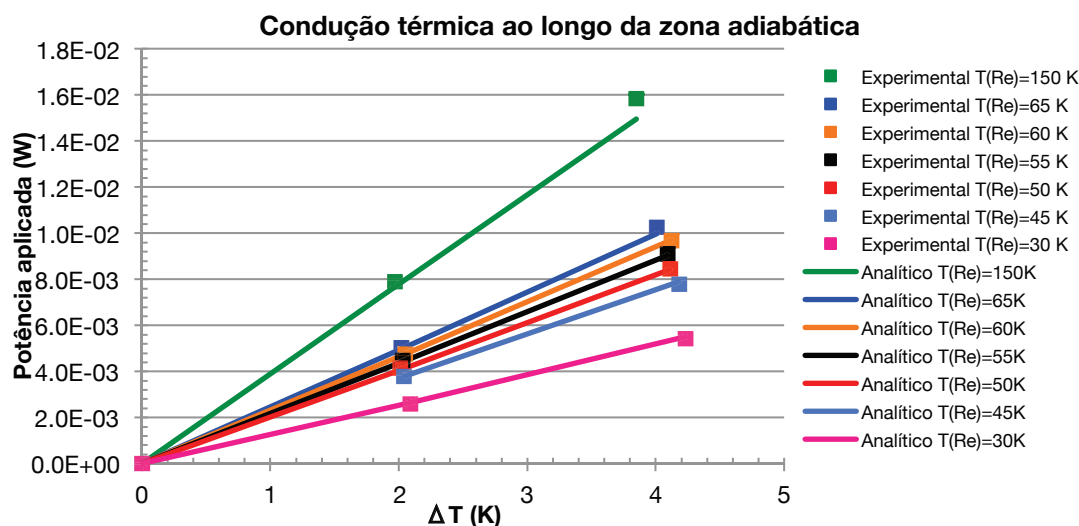


Figura IV.16: Condução térmica ao longo da zona adiabática da célula para a gama 30-150 K. Medições feitas com a célula em vácuo.

As curvas analíticas correspondem à potência que atravessa o tubo de aço inox que constitui a zona adiabática, que foi calculada, para cada caso, com o auxílio de um programa em Java desenvolvido no laboratório [24]. No entanto, foi necessário multiplicar todas as curvas obtidas analiticamente por um factor 1.48 para descrever os resultados experimentais. Esta discrepância não foi cabalmente explicada: as fontes possíveis são erros sobre as dimensões geométricas do tubo e sobre a real potência que atravessa o tubo, e que está a ser aplicada através do aquecimento. Os resultados obtidos foram considerados válidos, não obstante, visto tratar-se de um fenómeno que afectou de igual modo as medições numa gama tão vasta de temperaturas (30 a 150 K).

Depois da medição da condução térmica através das paredes do tubo de aço inox, foram realizadas medições de condução térmica com líquido e sólido no interior da célula. Os resultados apresentados na Figura IV.17 dizem respeito a medições realizadas com uma pressão de enchimento de 12 bar, que corresponde sensivelmente a 150 mm³ de líquido/sólido. Este volume corresponde a $h_{equivalente} = 21$ mm, o que significa que a base e o tubo de aço inox se encontram cheios de líquido, que ainda chega ao reservatório.

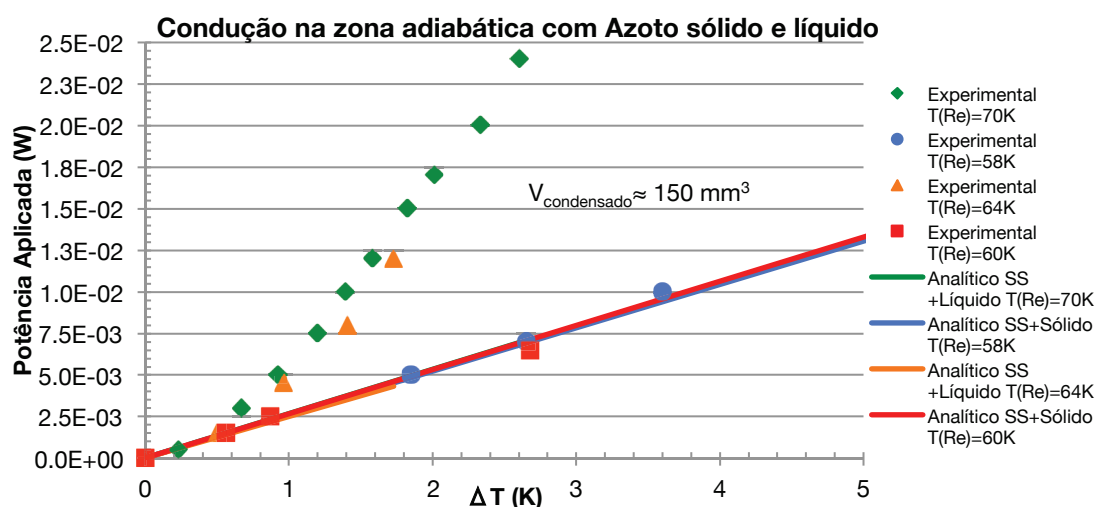


Figura IV.17: Condução térmica ao longo da zona adiabática da célula, com esta cheia de azoto líquido ou sólido. A pressão de enchimento é de 12 bar.

Foram realizadas medições a 70 e 64 K, onde existe azoto no estado líquido, e a 58 e 60 K, onde este existe sob a fase sólida. As curvas “analíticas” foram obtidas somando as contribuições das paredes adiabáticas da célula e da coluna de líquido ou sólido que se forma na base e no tubo. A condução térmica das paredes foi obtida do mesmo modo descrito para os resultados em vácuo; a condutividade térmica do azoto líquido a várias temperaturas proveio do NIST [8], e os dados de condutividade do azoto sólido encontram-se em anexo. Constatou-se que existe uma diferença muito reduzida entre a condução térmica do líquido e do sólido nas curvas analíticas, sendo a maior contribuição a das paredes de aço inox. Não é, portanto, possível distinguir entre a existência de líquido ou de sólido apenas através da medição da condução. No entanto, o que se observa na Figura IV.17 é a existência de um modo de transferência de calor muito mais eficiente do que a pura condução térmica, quando existe líquido dentro da célula, e para potências superiores a 2.5 mW. Este aumento significativo de transferência de calor foi interpretado como sendo um fenómeno de convecção inerente à existência de uma coluna de líquido: quando esta coluna se torna sólida, tal fenómeno não se verifica.

Na Figura IV.18 estão representados os resultados do mesmo tipo de medições, mas para uma pressão de enchimento de 1.5 bar, que corresponde a um volume líquido ou sólido muito menor (cerca de 15 mm^3). Este volume corresponde a $h_{\text{equivalente}} = 2 \text{ mm}$, o que significa que, caso o líquido se deposite na base da célula, apenas preencherá parte desta, nunca enchendo o tubo de aço inox. É nesta configuração que se espera que o efeito termossifão seja mais eficaz (cf. Figura II.13).

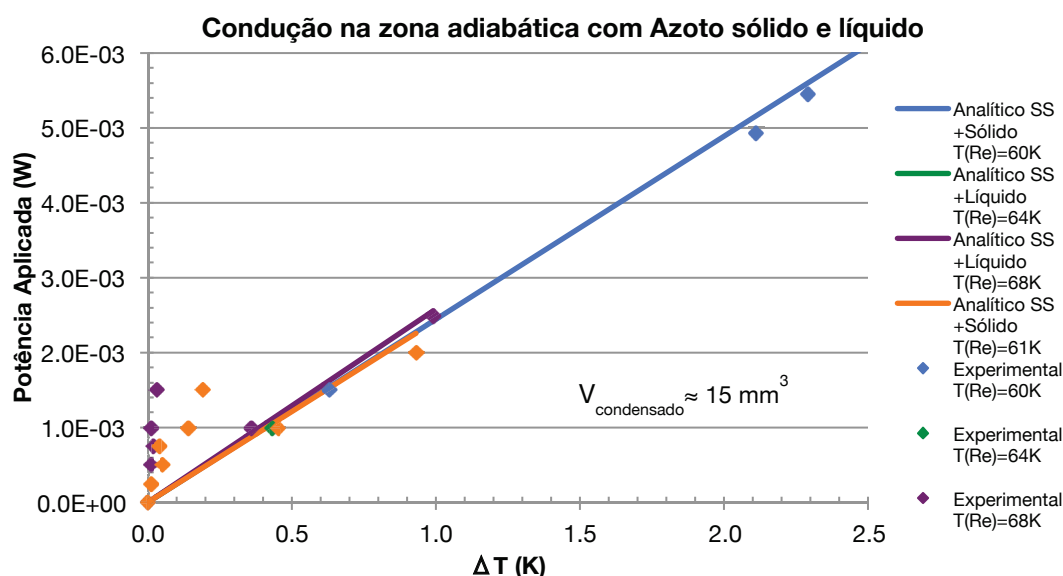


Figura IV.18: Condução térmica ao longo da zona adiabática da célula, com azoto líquido ou sólido no seu interior. A pressão de enchimento é de 1.5 bar.

Para esta quantidade de líquido os resultados são mais ambíguos. Para as medições com líquido a 68 K e para ΔT inferiores a 0.1 K, observa-se uma condução térmica muito superior à esperada (analítica), no entanto isso também acontece nas medições a 61 K (onde existe azoto sólido), contrariamente ao que se esperava. No entanto, no caso dos pontos experimentais a 68 K, o declive $\Delta \dot{Q} / \Delta T$ inicial é muito superior ao observado na Figura IV.17, quer para 64 K como para 70 K. Este resultado pode ser interpretado como um termossifão com coexistência de fases líquido-gás, ao contrário do fenómeno da Figura IV.17 que pode ser apenas de convecção no líquido. No caso dos pontos realizados a 61 K, existe apenas sólido

na célula, mas observa-se que a transferência de calor é mais eficaz que a esperada. Este facto pode dever-se ao facto de o sólido cair para a base da célula, sublimando-se e voltando a solidificar no reservatório, o que pode melhorar as trocas de calor entre as duas partes da célula: trata-se de um efeito termossifão não esperado.

Em ambos os casos, existe um valor de potência a partir do qual o efeito de boa condução térmica cessa, e os pontos experimentais coincidem com a curva analítica. Caso a boa condução térmica se deva ao efeito termossifão, isto significa que se atingiu o limiar de potência para esta quantidade de matéria, tendo sido evaporado líquido a uma taxa superior a que este condensa, *i.e.*, o termossifão “secou” [25]. Após atingido o limiar, não foi sempre possível recuperar o regime de boa condução térmica. Assim, para quantidades de líquido reduzidas, este método não parece ser um indicador seguro de existência de líquido ou sólido.

IV.2.3 Misturas de néon e azoto

Uma vez esclarecido o comportamento térmico da célula com azoto puro e com várias quantidades de líquido, *i.e.*, com várias pressões de enchimento, procedeu-se a experiências similares com misturas com várias concentrações de néon e azoto, para várias pressões de enchimento. Como estas foram as primeiras experiências efectuadas com misturas néon-azoto a temperaturas abaixo do ponto triplo do azoto, procurou-se obter algumas assinaturas ou evidências de:

- Mudança da temperatura do ponto triplo;
- Modificação da curva $P(T)$ em relação ao modelo simples de não-interacção, ou a existência de várias curvas de equilíbrio;
- Existência do fenómeno de diluição do néon no azoto condensado;
- Diferenças assinaláveis da mistura quando comparada com experiências similares com azoto puro.

Com este objectivo, apresentam-se nesta secção os resultados obtidos para as misturas de néon e azoto realizadas dentro da célula de alta pressão. Os resultados incluem diagramas $P(T)$, bem como dados de pressão e temperatura em função do tempo – apenas analisando estes dois tipos de resultados é possível tirar conclusões sobre a dinâmica tanto da célula como da mistura.

Não foram realizadas medições de condução térmica com as misturas, pois concluiu-se que não seria um método muito fiável para detecção de líquido e distinção entre esta fase e a fase sólida, como explicado em IV.2.2.

Comportamento geral das misturas

Os resultados que se seguem dizem respeito a uma experiência realizada com uma mistura de 85% néon e pressão total de enchimento à temperatura ambiente de 16.7 bar. Nestas condições, a pressão parcial de azoto é de 2.5 bar, valor próximo dos 3 bar de azoto puro (cerca de 35 mm³, com $h_{equivalente} = 5$ mm) onde se pode observar uma transição do sólido para o líquido (capítulo IV.2.1, Figura IV.14).

A evolução temporal da pressão e das temperaturas para esta mistura encontra-se na Figura IV.19. Para $t < 110$ min, deu-se o arrefecimento do sistema e do gás desde a temperatura ambiente, com um comportamento semelhante ao descrito na Figura IV.11. O início da condensação de azoto em líquido deu-se para uma temperatura de 76 K e uma pressão de 9.35 bar. A figura ilustra o arrefecimento da mistura até uma temperatura de 50 K, seguido de um aquecimento repentino e de uma rampa lenta de aquecimento do dedo frio.

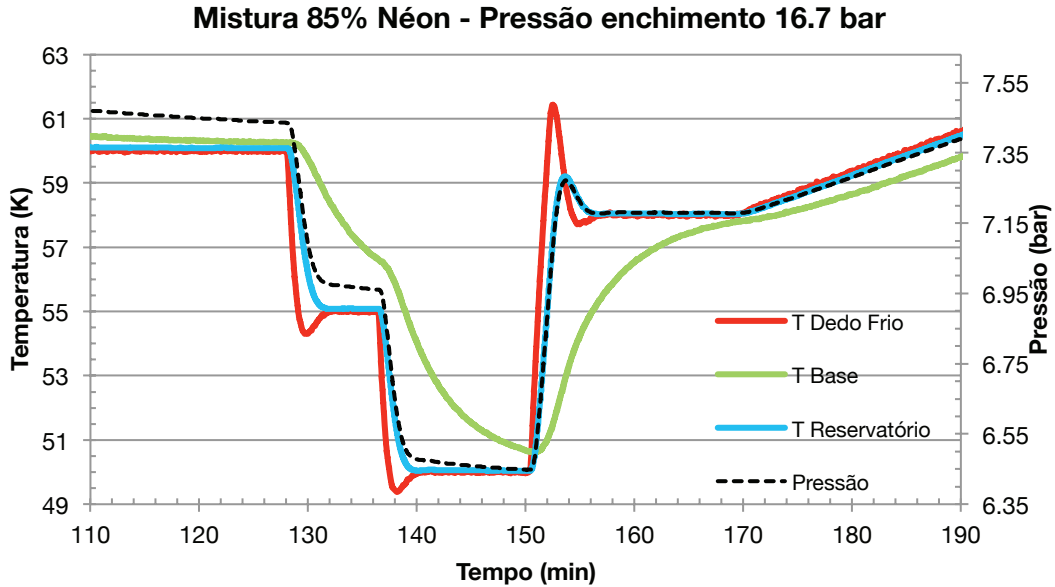


Figura IV.19: Evolução temporal das temperaturas e pressão do sistema, para uma mistura com 85% néon / 15% azoto, e para uma pressão de enchimento de 16.7 bar.

É importante salientar que a escala do eixo da pressão P da Figura IV.19 foi escolhida de forma a evidenciar as semelhanças/paralelismos de comportamento entre a pressão e as temperaturas do sistema. Por exemplo, esta escolha permite verificar que T_{RE} e a pressão evoluem paralelamente entre os 110 e os 150 min: isto mostra que a interface gás-fase condensada se encontra no reservatório. Por outro lado, pode-se observar que, como $T_{RE} < T_{Base}$, não existe interface sólido-gás e/ou líquido-gás na base. O facto de T_{Base} estar a descer lentamente enquanto T_{RE} se mantém constante tem apenas que ver com a termalização lenta da base.

Observa-se que existe um decréscimo de pressão quando as temperaturas (à excepção de T_{Base}) se mantêm constantes ($110 < t < 130$ min, $130 < t < 138$ min e $138 < t < 150$ min). Este fenómeno pode indicar que existe uma diluição lenta de néon gasoso no azoto condensado que se encontra na célula, daí existir esta diminuição de pressão para uma temperatura constante. É possível verificar que esta variação na pressão não se deve à diminuição de T_{Base} : por um lado, existe diminuição da pressão para $138 < t < 150$ min, enquanto T_{Base} diminui, mas não existe subida de pressão para $150 < t < 170$ min, quando T_{Base} aumenta.

Por outro lado, se for considerado um sistema composto por um volume a $T_{ambiente}$, outro a T_{RE} e outro a T_{Base} , pode-se calcular a variação na pressão provocada pela variação de temperatura da base:

$$\Delta P_{global} = P_{global}(T_{Base_1}) - P_{global}(T_{Base_2})$$

$$\text{em que } P_{\text{global}}(T_{\text{Base}_{1,2}}) = \frac{n_{\text{total}} \times R}{\frac{V_{\text{quente}}}{T_{\text{ambiente}}} + \frac{V_{\text{RE}}}{T_{\text{RE}}} + \frac{V_{\text{tubo+base}}}{T_{\text{Base}_{1,2}}}}$$

Utilizando estas expressões, calculou-se que a diminuição de pressão é inferior à observada, devido *i)* ao facto do volume da base ser muito reduzido e *ii)* porque a variação de T_{Base} é muito reduzida. Conclui-se assim que esta variação de pressão a temperatura constante indica uma diluição de átomos de néon na fase condensada de azoto que se forma a baixas temperaturas.

A Figura IV.19 mostra ainda que esta diluição tem um efeito sobre a curva $P(T)$, que deixa de ser unívoca como para as substâncias puras, mas que depende da concentração, como se esperaria no caso das misturas. Além da diminuição da pressão a temperatura constante a $T = 50$ K, por exemplo, pode-se ver que, para uma mesma temperatura (55 K), a pressão é diferente à descida (6.93 bar) ou à subida (6.88 bar). Esta diferença subsiste para as rampas de aquecimento para $T > 58$ K.

Tanto quanto a pesquisa de literatura permitiu averiguar, é a primeira vez que se observa uma modificação da curva de saturação devido à diluição de néon no azoto condensado.

Na Figura IV.20 encontra-se a representação dos resultados experimentais sob a forma de um diagrama pressão-temperatura, o que permite comparar os resultados com o modelo de não-interacção desenvolvido descrito em II.1. Apenas se representa T_{RE} pelo facto de o reservatório ser um volume grande, onde o gás é arrefecido: a base está desacoplada termicamente, pelo que, a não ser que haja queda de líquido, demora algum tempo a atingir o equilíbrio. Assim, a sua representação de pressão em função da temperatura não teria sentido.

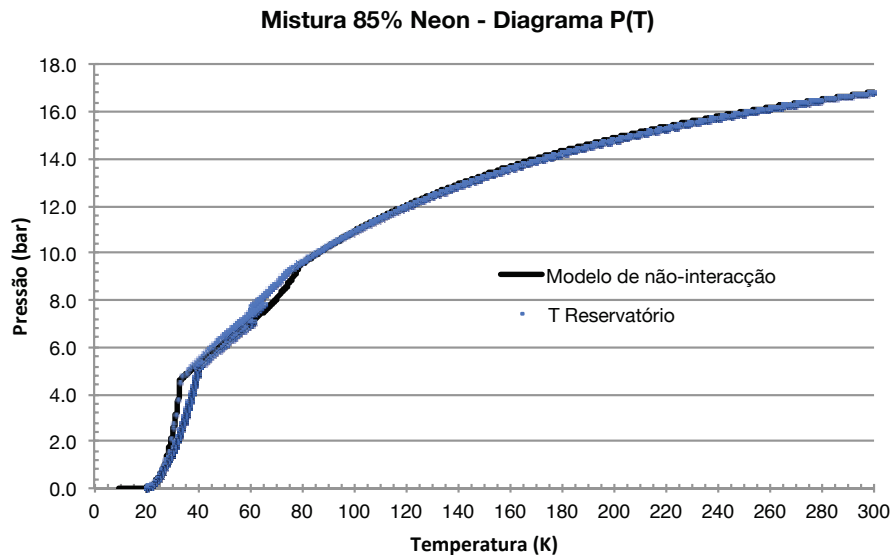


Figura IV.20: Resultados experimentais para uma mistura com 85% néon, pressão de enchimento 16.7 bar, e comparação com o modelo desenvolvido.

Em primeira aproximação, é possível constatar que o modelo representa muito bem a gama de temperaturas onde tanto o néon como o azoto se encontram na fase gasosa, comportando-se como uma mistura ideal desde a temperatura ambiente até cerca dos 70 K. A zona de temperaturas abaixo dos 30 K, onde se considerou que o azoto já não contribui para a pressão do sistema, existindo apenas condensação de néon, também está em boa

concordância com os resultados experimentais. No entanto, a gama de temperaturas de interesse neste estudo (40-80 K), onde existe condensação de azoto, merece ser observada com maior pormenor.

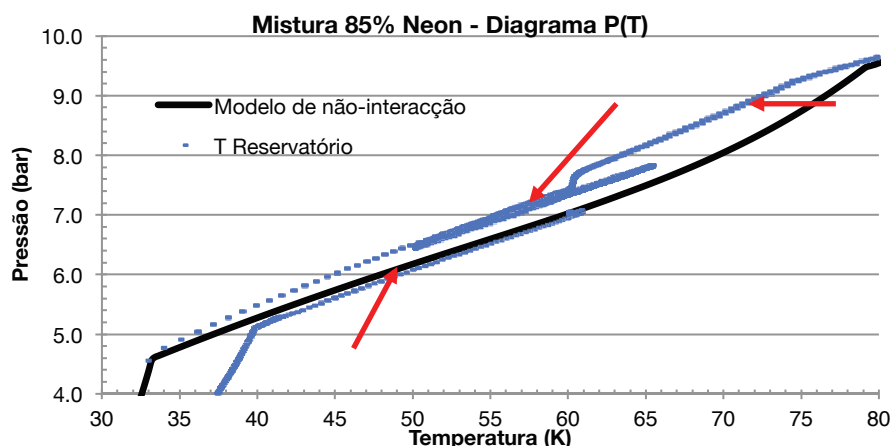


Figura IV.21: Ampliação dos resultados experimentais com uma mistura de 85% néon, na zona de temperatura dos 30–80 K. É possível ver curvas de equilíbrio diferentes indicadas pelas setas vermelhas.

A ampliação do diagrama de fases, ilustrado na Figura IV.21, mostra a gama de temperaturas onde existe condensação do azoto. É possível observar que existem três curvas de equilíbrio diferentes (indicadas pelas setas vermelhas). O facto de existirem curvas de equilíbrio que não correspondem ao modelo indica que existe realmente influência da introdução de néon no sistema, e que a mistura não se comporta como uma mistura ideal quando existe condensação. O diagrama de fases do azoto alterou-se devido à introdução ou diluição de átomos de néon no azoto que se foi condensando.

O mesmo tipo de resultados foi obtido com uma mistura constituída por 90% néon, com uma pressão total de enchimento de 14.7 bar. Escolheu-se esta pressão de enchimento de modo a que a pressão parcial de azoto fosse bastante próxima de 1.5 bar, para que se pudesse comparar os resultados desta experiência com os realizados com azoto puro, tanto quanto à dinâmica da célula mas também em relação à observação do ponto triplo. A Figura IV.22 mostra parte dos resultados obtidos em função do tempo.

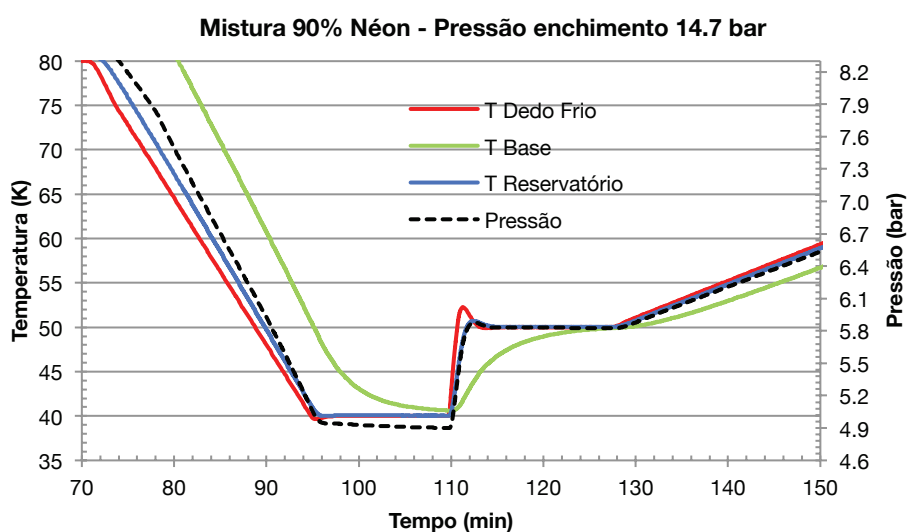


Figura IV.22: Evolução temporal das temperaturas e pressão do sistema, para uma mistura com 90% néon / 10% azoto, e para uma pressão de enchimento de 14.7 bar.

Observa-se de novo que, para uma temperatura constante de 40 K, a pressão global do sistema continua a diminuir. Ainda que seja apenas T_{RE} que se mantém estável, uma vez que a base ainda está a ser arrefecida, a variação de pressão observada é superior à esperada por efeitos da variação de T_{Base} , tal como descrito para as experiências com a mistura de 85% néon. É notório que a variação de pressão não se deve à variação da temperatura da base, uma vez que este fenómeno ocorre apenas para o arrefecimento – quando a temperatura aumenta (Figura IV.22, $t > 110$ min), não se observa aumento da pressão devido ao aquecimento da base, analogamente ao que aconteceu com a mistura de 85% néon. Atribuiu-se esta variação de pressão à diluição de átomos de néon, na fase gasosa, nas fases condensadas (líquida e sólida) do azoto.

O paralelismo entre a evolução da temperatura e da pressão indica, como já foi referido, que a fase condensada se manteve sempre no reservatório da célula, sem nunca ter caído na base. Durante experiências não retratadas nesta dissertação, constatou-se que era possível mudar a localização da fase condensada do reservatório para a base através do aquecimento muito rápido do reservatório; deste modo, a base da célula não conseguiria acompanhar o aquecimento e tornar-se-ia a zona mais fria da célula, havendo então condensação de líquido ou sólido aí. No entanto, nesta experiência com 90% néon não se conseguiu transferir a matéria condensada para a base da célula com sucesso. Na Figura IV.23 comparam-se os dois casos.

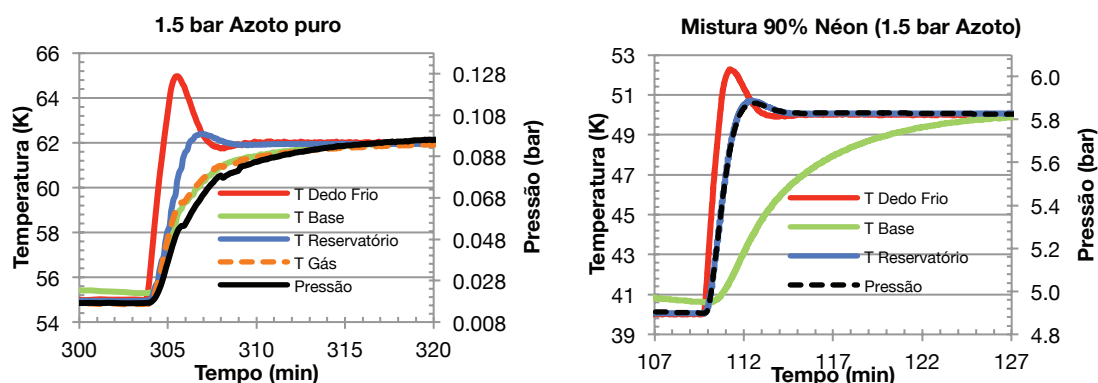


Figura IV.23: Comparação entre os resultados obtidos com azoto puro (pressão de enchimento 1.5 bar) e com uma mistura a 90% néon (pressão parcial de azoto 1.5 bar). É possível ver que com azoto puro, conseguiu-se transferir o sólido para a base da célula, ao contrário da experiência com a mistura.

Na experiência com azoto puro, é bem visível que a fase condensada se encontrava inicialmente no reservatório da célula, informação dada pela pressão e, consequentemente, por $T_{gás}$. Quando se iniciou o aquecimento rápido do reservatório (através do dedo frio), a base tornou-se a parte mais fria da célula, e o sólido condensou-se aí: é possível ver que a pressão passa a ter o mesmo comportamento que a base, indicando que é aí que se encontra a fase condensada. No caso da mistura com 90% néon, realizou-se um aquecimento rápido semelhante (embora a uma temperatura diferente), mas a pressão indica que, apesar de a base ter passado a ser a zona mais fria da célula, o sólido manteve-se no reservatório, não tendo existido transferência de matéria de um lado para o outro. Na Figura IV.24 encontra-se a representação dos resultados experimentais sob a forma de um diagrama pressão-temperatura.

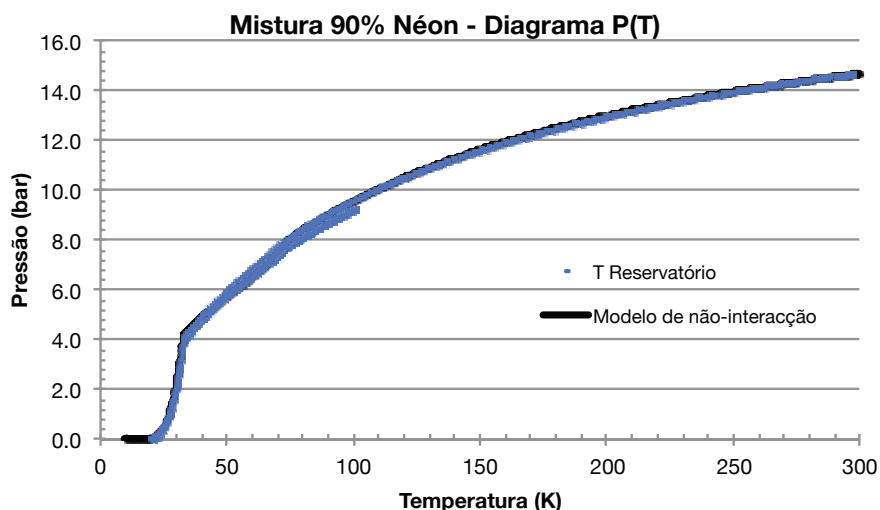


Figura IV.24: Resultados experimentais para uma mistura com 90% néon, pressão de enchimento 14.7 bar, e comparação com o modelo desenvolvido.

Mais uma vez, o modelo desenvolvido representa fidedignamente a gama de temperaturas onde existe apenas uma mistura gasosa, sem fases condensadas. Tal como se verificou na experiência com 85% néon, existem duas curvas de equilíbrio na zona onde há condensação e solidificação de azoto. A curva que não corresponde ao modelo existe devido à diluição de átomos de néon na fase condensada, que alteram o diagrama de fases do azoto, como já se referiu.

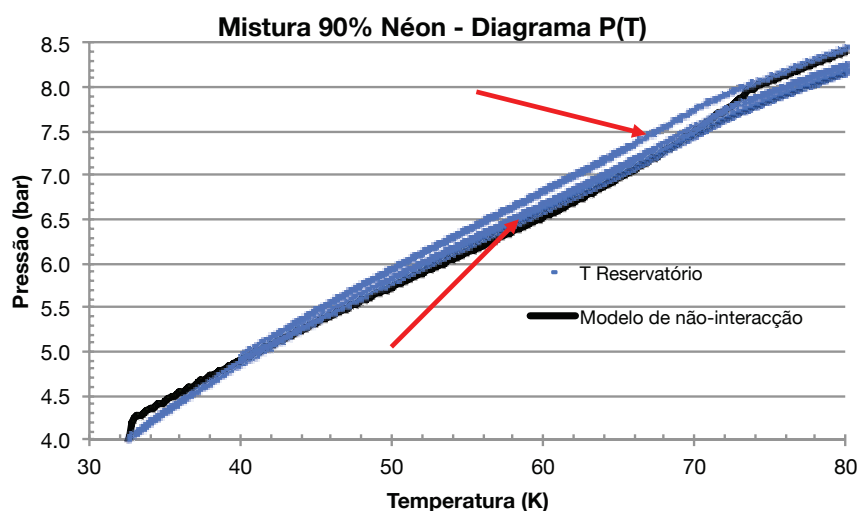


Figura IV.25: Resultados com 90% néon, na gama de temperaturas 40-80 K. As setas a vermelho indicam duas curvas de equilíbrio diferentes para o sistema – com e sem a diluição de néon.

A ampliação do diagrama de fases, ilustrado na Figura IV.25, mostra a gama de temperaturas onde existe condensação do azoto. É possível observar que existem duas curvas de equilíbrio diferentes (indicadas pelas setas vermelhas). O facto de existir uma curva de equilíbrio que não corresponde ao modelo indica que existe realmente influência da introdução de néon no sistema, e que a mistura não se comporta como uma mistura ideal quando existe condensação. O diagrama de fases do azoto alterou-se devido à introdução ou diluição de átomos de néon no azoto que se foi condensando.

Observação do ponto triplo na mistura – Método 1

Como já foi referido, a pressão de enchimento de 16.7 bar foi escolhida por forma a ter uma pressão parcial de azoto na mistura de cerca de 2.5 bar, valor próximo dos 3 bar em que se observou a queda de líquido na base, através da transição sólido-líquido ao atingir a temperatura do ponto triplo. Recriaram-se as mesmas condições da experiência com azoto puro, e os resultados obtidos para esta mistura encontram-se na Figura IV.26. A partir de $t=339$ min foi aplicada uma potência de 5 mW à base da célula. Como $T_{Base} > T_{RE}$, constata-se que a fase condensada se encontra inicialmente no reservatório da célula.

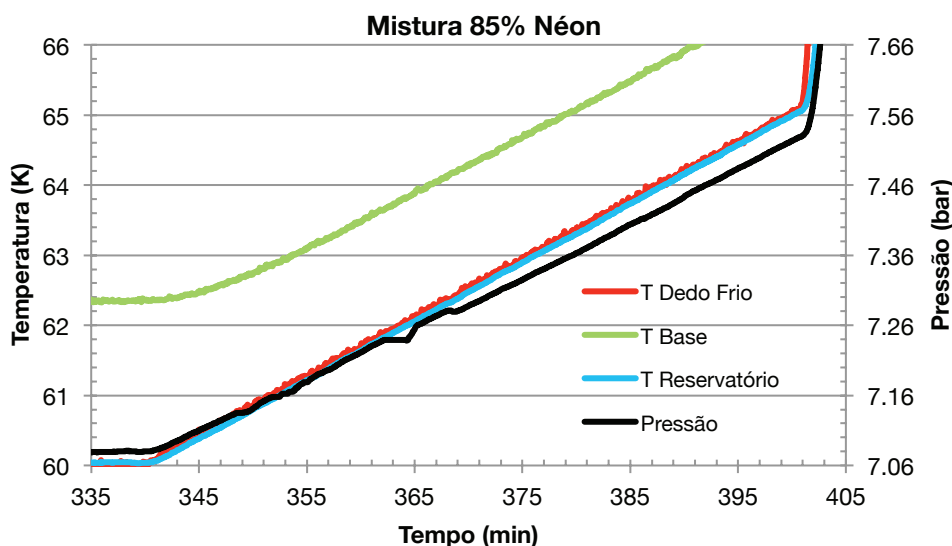


Figura IV.26: Aquecimento lento do reservatório, onde se encontra a matéria condensada, na tentativa de observar queda de líquido na base quando o ponto triplo fosse atravessado. Resultados obtidos para uma mistura com 85% nêon, pressão de enchimento 16.7 bar.

Como se conclui observando os resultados, não foi possível registar queda de líquido do reservatório para a base, na gama de temperaturas do “ponto triplo”. Pelo comportamento semelhante da pressão e de T_{RE} , conclui-se que a fase condensada se encontra no reservatório, no entanto, se existiu sólido que se liquefez ao passar no ponto triplo do azoto (que poderá já não ser o valor canónico de 63.15 K), este não foi em quantidade suficiente para escorrer e cair na base da célula, como aconteceu nas experiências com azoto puro retratadas na Figura IV.14. Não se encontrou explicação para esta diferença.

Observação do ponto triplo na mistura – Método 2

Apesar de não se ter observado o ponto triplo nas experiências com as misturas acima analisadas, tal foi possível para uma mistura muito mais pobre em nêon. Esta mistura consistiu em 33% de nêon / 67% de azoto, com uma pressão de enchimento de 16.5 bar. Isto significa que a pressão parcial de azoto é de cerca de 11 bar, que corresponde a um volume condensado a 65 K de 135 mm^3 ($h_{equivalente}=19 \text{ mm}$). A Figura IV.27 mostra parte desta experiência, a comparar com a Figura IV.12.

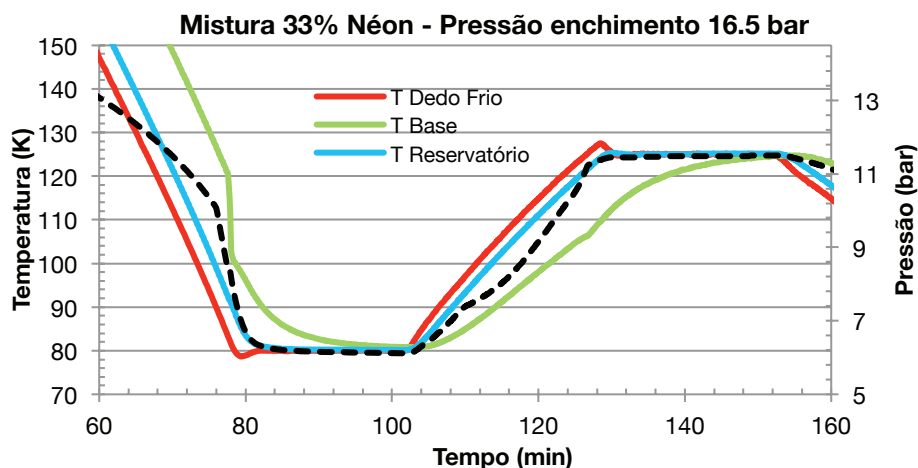


Figura IV.27: Evolução temporal das temperaturas e pressão do sistema, para uma mistura com 33% néon / 67% azoto, e pressão de enchimento 16.5 bar.

Entre os 75 e os 80 minutos, observa-se a condensação de azoto aos 97 K, 9.7 bar, que acaba por escorrer pelas paredes adiabáticas até cair na base da célula, provocando a descida abrupta de temperatura e confirmando a existência de uma grande quantidade de líquido. Embora de uma forma menos acentuada que nos outros casos, é possível ver que existe alguma diluição de átomos de néon na fase condensada, evidenciados pela ligeira descida de pressão a temperatura constante (80 < t < 105 min). É expectável que haja menor diluição, visto existir menos quantidade de néon, havendo uma pressão parcial menor do mesmo: é assim mais difícil a entrada dos átomos na fase condensada. A Figura IV.28 mostra parte da experiência onde se observou o ponto triplo do azoto na mistura.

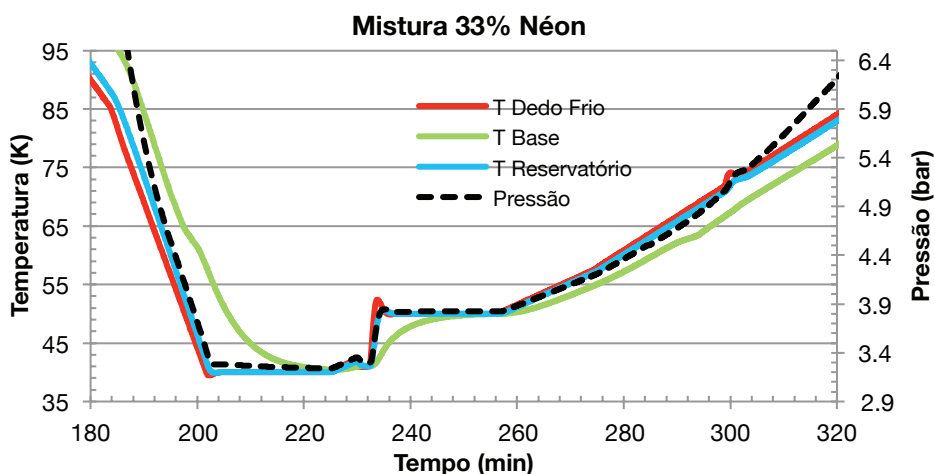


Figura IV.28: Evolução temporal das temperaturas e pressão do sistema para a mistura com 33% néon, na zona onde se observou o ponto triplo do azoto.

Neste caso, embora se saiba que tanto a base da célula como o tubo de aço inox estão cheios de azoto, que escorreu como líquido e depois solidificou, a pressão acompanha o comportamento do reservatório. Isto deve-se ao facto de existir uma coluna de matéria condensada bastante grande, que enche a base e o tubo, chegando até ao reservatório. Assim, e como a interface vapor-sólido se encontra na parte de cima da célula, a pressão de saturação corresponde a T_{RE} . O ponto triplo encontra-se entre os 280 e os 300 minutos, e parece estar abaixo do valor de referência 63.15 K, mas não se achou o resultado satisfatório, razão pela

qual se repetiu a experiência com a mesma mistura, em que se trabalhou especificamente na zona do ponto triplo. Os resultados encontram-se na Figura IV.29.

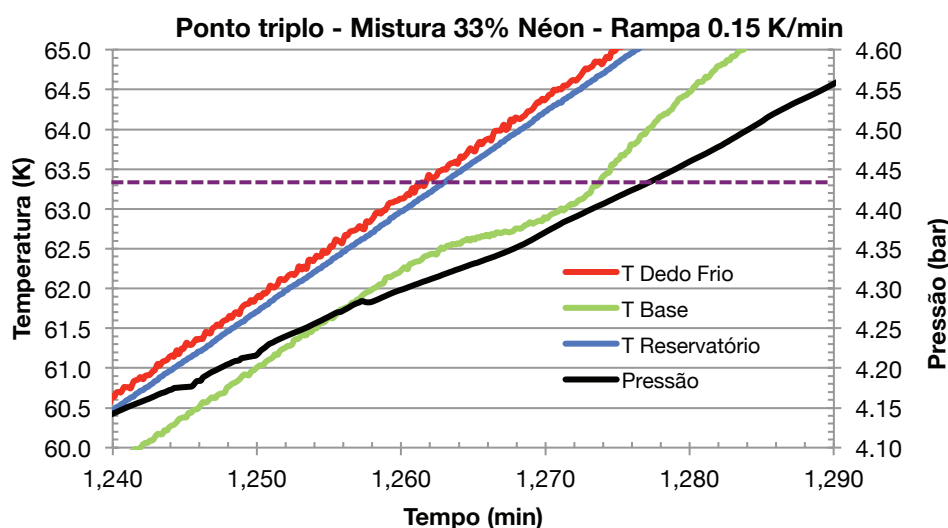


Figura IV.29: Observação do ponto triplo do azoto abaixo do valor canónico, numa mistura constituída por 33% néon / 67% azoto, pressão de enchimento de 16.5 bar. Rampa de aquecimento do dedo frio a 0.15 K/min; a linha roxa indica a temperatura à qual se observou o ponto triplo do azoto puro.

Nesta experiência é bem visível o ponto triplo, que se detecta através do patamar em T_{Base} . Este patamar não é muito prolongado nem muito estável, mas inicia-se claramente a uma temperatura de 62.5 K, valor 650 mK abaixo do valor canónico do ponto triplo. Devido ao desvio de cerca de 150 mK acima dos 63.15 K que se observou aquando da verificação com azoto puro, é possível que o ponto triplo da mistura seja ainda mais baixo. Na Figura IV.30 comparam-se os dois pontos triplos: com azoto puro e com a mistura de 33% néon.

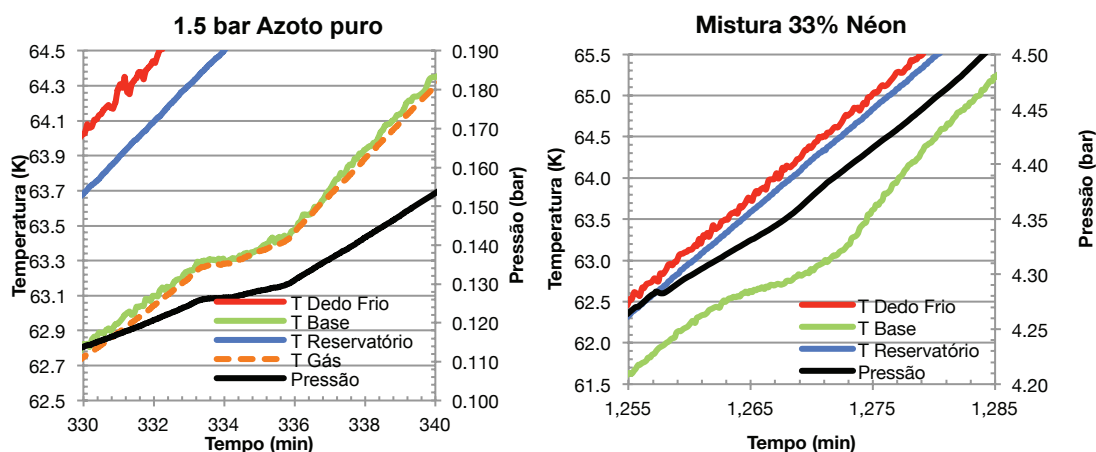


Figura IV.30: Comparação entre os resultados obtidos na zona do ponto triplo com azoto puro e com uma mistura constituída por 33% néon. É possível ver que o ponto triplo ocorre a uma temperatura inferior a 63.15 K no caso da mistura.

É notória a diferença de temperatura do ponto triplo nos dois casos: enquanto que para o azoto puro o ponto triplo foi registado nos 63.3 K, na mistura o valor de temperatura é de 62.5 K. Adicionalmente, enquanto que no azoto puro se regista um patamar também na pressão (como seria de esperar, uma vez que tanto a temperatura como a pressão se devem

manter constantes no ponto triplo), este patamar não existe na mistura. Isto é um comportamento esperado para a coexistência líquido-sólido-gás das misturas, pois como explicado em II.1, o “ponto triplo” não se trata mais de um ponto, mas sim de uma linha, o que significa que a pressão e/ou a temperatura podem não ser constantes. Atribui-se esta alteração da temperatura do ponto triplo do azoto à presença do néon, que por um lado exerce a sua pressão parcial sobre o azoto condensado, e que por outro se dilui na fase condensada, impedindo a solidificação.

Para garantir que esta diferença de temperaturas no ponto triplo não tinha que ver com o comportamento térmico da célula ou atrasos nos termómetros, realizou-se uma experiência onde se observou o ponto triplo aquando do arrefecimento da mistura, mostrado na Figura IV.31.

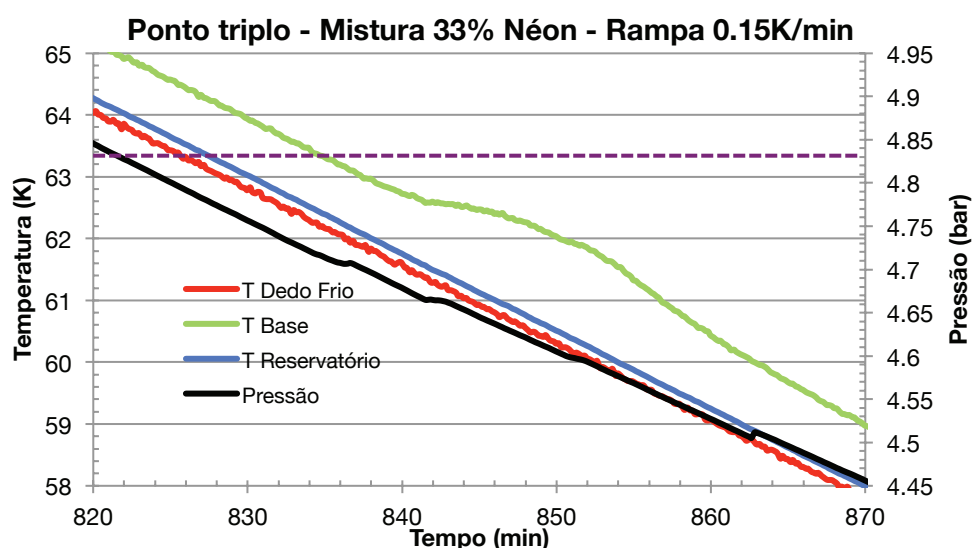


Figura IV.31: Observação do ponto triplo do azoto abaixo do valor esperado de 63.15 K, com uma mistura constituída por 33% néon / 67% azoto, para uma pressão de enchimento de 16.5 bar. Rampa de aquecimento do dedo frio a 0.15 K/min; a linha roxa representa a temperatura do ponto triplo do azoto puro.

Observa-se novamente o ponto triplo com bastante clareza abaixo dos 63.15 K. Nesta experiência é notório um pequeno patamar tanto na pressão como em T_{Base} , aos 62.5 K. Conclui-se assim que a observação do ponto triplo do azoto na mistura a uma temperatura abaixo dos 63.15 K não provém de atraso nos termómetros ou do comportamento da célula, visto ter-se mostrado um fenómeno reproduzível e que pode ser visto tanto aquando do aquecimento como do arrefecimento do sistema.

V. Conclusões Finais

O trabalho desenvolvido no decorrer desta dissertação consistiu em contribuições ao estudo das misturas de néon e azoto a baixas temperaturas, visto que existe bastante interesse em obter um líquido criogénico estável na gama de temperaturas dos 40 aos 80 K. Considerou-se este trabalho bastante pertinente por não se conhecer qualquer tipo de estudo de misturas de néon e azoto a temperaturas inferiores ao ponto triplo do azoto puro. Para o efeito, foi desenvolvido um analisador de composição da mistura e fase gasosa (catarómetro), uma célula para estudos a baixas temperaturas e altas pressões, e um modelo que descrevesse o comportamento de tais misturas, pressupondo a não-interacção das duas substâncias.

O catarómetro, que utiliza a condutividade térmica dos gases como base de funcionamento, foi projectado, construído e testado. Obtiveram-se os coeficientes de troca de calor para o néon e o azoto, numa gama de pressões de 1 a 14 bar, e testou-se o catarómetro como analisador de composição para várias misturas dos dois gases. O modelo desenvolvido que relaciona o sinal de saída do aparelho e a concentração em néon da mistura não se afasta muito dos resultados experimentais. Graças à elevada linearidade apresentada pelos pontos experimentais, foi possível obter rectas de calibração para três correntes de operação diferentes. Obteve-se assim um catarómetro com uma sensibilidade de 1.10 mV/%, para uma corrente de alimentação de 40 mA. Testou-se ainda o sistema em três orientações espaciais diferentes, tendo sido obtidos resultados semelhantes, indicando que o catarómetro pode ser usado em qualquer orientação ou até em aplicações com ausência de gravidade. Obteve-se assim, recorrendo a sensores bastante comuns e acessíveis, um dispositivo fiável que pode ser calibrado para qualquer mistura binária.

Foi construída e testada uma célula do tipo termossifão, com uma zona desacoplada termicamente do dedo frio do criorefrigerador, e que resiste a pressões de trabalho de até 25 bar. A dinâmica de funcionamento desta célula foi estudada com azoto puro. Efectuaram-se medições de condução térmica entre as duas zonas, tanto com a célula vazia como com a existência de líquido e sólido. Mostrou-se que, nas condições ideais, a célula pode funcionar como um termossifão, apresentando uma eficiência muito elevada na transferência de calor entre o evaporador e o condensador, devido aos efeitos de convecção e de evaporação-condensação. Descreveu-se a dinâmica da célula durante aquecimentos e arrefecimentos para os casos em que existe uma quantidade reduzida de matéria condensada no seu interior, e investigou-se as razões pelas quais o líquido é impedido de escorrer para a base da célula neste caso. Descreveu-se também a dinâmica da célula construída para os casos em que existe uma elevada quantidade de líquido, e que nestes casos a presença de matéria condensada pode ser avaliada pela descida brusca de temperatura que se verifica quando o líquido escorre para a base da célula.

Após estas caracterizações, a mesma célula foi utilizada para realizar as primeiras experiências com misturas de néon e azoto para temperaturas abaixo dos 63.15 K. Os resultados foram comparados a um modelo que descreve as curvas $P(T)$ caso não existisse interacção entre néon e o azoto, nomeadamente quando os dois se encontram no estado gasoso, e quando o néon se condensa, altura em que a pressão de saturação do azoto se torna desprezável. Este modelo foi criado de modo a poder calcular uma curva que relaciona a pressão e a temperatura de um sistema, sendo apenas necessário indicar a composição da mistura e a pressão de enchimento à temperatura ambiente.

Das experiências realizadas, uma das principais informações a retirar é o fenómeno de diluição de átomos de néon na fase condensada de azoto, verificável por variações na pressão do sistema a temperatura constante. Esta diluição do néon no azoto líquido e sólido altera as curvas de saturação do azoto, mudando o seu diagrama de fases, como foi visto nos vários diagramas pressão-temperatura apresentados, em que existem duas curvas de equilíbrio diferentes: uma que coincide com o modelo, antes da diluição do néon, e outra que corresponde a uma nova curva de equilíbrio da mistura néon-azoto. Apresentam-se ainda evidências da alteração da temperatura do ponto triplo do azoto de 63.15 K para 62.5 K, um valor cerca de 650 mK abaixo do valor canónico, obtida com uma mistura com 33% néon. Este resultado é de extrema importância, visto que indica que é possível obter uma mistura líquida com azoto e néon a temperaturas onde seria suposto existir sólido.

É necessário prosseguir com os estudos no que respeita às misturas com néon e azoto, visto que ainda não se compreenderam totalmente todos os fenómenos e implicações da introdução do néon no azoto líquido ou sólido. Para continuação destes estudos a baixas temperaturas, é imperativo desenvolver um modo inequívoco de detecção de líquido dentro da célula fria, e seria também desejável poder obter a composição da fase líquida, visto que neste momento apenas se tem acesso à concentração da fase gasosa a 300 K. A medida *in situ* destas composições seria bastante complicada; no entanto, pode-se equacionar um sistema que permita analisar, com o catarómetro desenvolvido, uma amostra do gás e/ou líquido existente a baixas temperaturas. As amostras seriam recolhidas a baixas temperaturas e analisadas em fase gasosa à temperatura ambiente. Uma outra experiência que teria sido interessante realizar consistiria no arrefecimento de uma mistura a pressão constante, de modo a poder comparar os resultados com os *boiling point diagrams* mostrados. Tal não foi possível, no entanto, devido à inexistência no laboratório de uma válvula de controlo de pressão que resista a pressões da ordem das usadas.

VI. Referências Bibliográficas

1. Ventura, G. and L. Risegari, *The Art of Cryogenics: Low-Temperature Experimental Techniques*, 2008: Elsevier.
2. Enss, C., *Cryogenic Particle Detectors*. Topics in Applied Physics. Vol. 99. 2005: Springer.
3. Afonso, J., et al., *Liquid nitrogen energy storage unit*. Cryogenics, 2011. **51**(11-12): p. 621-629.
4. Laverman, R.J. and B. Lai, *Method and Apparatus for Cooling High Temperature Superconductors with Neon-Nitrogen Mixtures*, 1993: United States of America.
5. Lemmon, E., M.L. Huber, and M.O. McLinden, *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties - REFPROP*, 2010.
6. Streett, W.B., *Liquid-vapour equilibrium in the system neon-nitrogen*. Cryogenics, 1965. **5**(1): p. 27-33.
7. Burch, R.J., *Low Temperature Phase Equilibria of the Gas-Liquid System Helium-Neon-Nitrogen*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1964. **9**(1): p. 19-24.
8. Lemmon, E.W., M.O. McLinden, and D.G. Friend, "Thermophysical Properties of Fluid Systems" in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, ed. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology.
9. Venkatarathnam, G., *Cryogenic Mixed Refrigerant Processes* 2008: Springer.
10. Raj, G., *Phase Rule* 2011: Krishna Prakashan.
11. Lewis, J.S., *Physics and Chemistry of the Solar System* 1997: Academic Press.
12. Manzhelli, V.G. and Y.A. Freiman, *Physics of Cryocrystals* 1997: American Institute of Physics.
13. Ramirez, R. and C.P. Herrero, *Quantum path-integral study of the phase diagram and isotope effects of neon*. Journal of Chemical Physics, 2008. **129**(20).
14. Daynes, H.A. and G.A. Shakespear, *The Theory of the Katharometer*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1920. **97**(685): p. 273-286.
15. Berezkin, V.G., V.R. Alishoyev, and I.B. MNemirovskaya, *Journal of Chromatography: Gas Chromatography of Polymers*. Vol. 10. 1977: Elsevier.
16. Grob, R.L. and E.F. Barry, *Modern Practice of Gas Chromatography*. Fourth ed, 2004: Wiley-Interscience.
17. Incropera, F.P., et al., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Sixth ed, 2006: Wiley.
18. Boyes, W., *Instrumentation Reference Book*. Fourth ed, 2010: Elsevier.
19. Gow-Mac: *Gow-Mac Gas Analysis: Detectors and Filaments - TCD's*, consultado a 24/09/2012; disponível em http://www.gow-mac.com/products/prod_cat.cfm?cat_id=10.

20. Wittebrood, R.T., *Comparison between a thermal conductivity detector with constant filament temperature and a conventional catharometer*. Chromatographia, 1972. **5**(8): p. 454-459, <http://www.springerlink.com/index/10.1007/BF02284389>.
21. Tamura, G.T., *Performance of Katharometer for Air Infiltration Measurement*, in *Internal Report, Division of Building Research, National Research Council Canada* 1962.
22. Bentley, J., *Principles of Measurement Systems*. Fourth ed, 2005: Pearson Education Limited.
23. Borges de Sousa, P., *Relatório de Actvidade Extracurricular*, 2012, Departamento de Física, FCT/UNL.
24. Afonso, J., *Unidade Criogénica de Armazenamento de Energia com Mudança de Fase*, 2009, Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNL.
25. Long, Z.Q. and P. Zhang, *Impact of cooling condition and filling ratio on heat transfer limit of cryogenic thermosyphon*. Cryogenics, 2012. **52**(1): p. 66-76.
26. Electrolube: *Thermal Bonding System*, consultado a 23/09/2012; disponível em: <http://www.electrolube.com/docs/thermalmain.asp?id=36>.
27. Lopes, D., *Construção e caracterização de um sistema para estudos de Crioadsorção*, 2008, Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNL.
28. MatWeb: *Mechanical Properties of Oxygen-free electronic Copper, UNS C10100*, consultado em Agosto de 2012; disponível em <http://www.matweb.com>].
29. MatWeb: *Mechanical Properties of Copper, Cu; Annealed*, consultado em Agosto de 2012; disponível em: <http://www.matweb.com>].
30. MatWeb: *Mechanical Properties of AK Steel 316 Austenitic Stainless Steel*, consultado em Setembro de 2012; disponível em <http://www.matweb.com>].
31. Catarino, I., et al., *Gas gap thermal switches using neon or hydrogen and sorption pump*. Vacuum, 2009. **83**(10): p. 1270-1273.
32. Bohemen, J. and J.H. Purnell, *The behaviour of katharometers for gas chromatography in carrier gases of low thermal conductivity*. Journal of Applied Chemistry, 1958. **8**(7): p. 433-440.
33. Gugliotti, M., et al., *Surface Tension Gradients Induced by Temperature: The Thermal Marangoni Effect*. Journal of Chemical Education, 2004. **81**(6): p. 824.
34. Gogonin, I., *The effect of wetting angle on heat transfer at boiling*. Thermophysics and Aeromechanics, 2010. **17**(2): p. 243-248.
35. Siegert, C.E., D.A. Petrash, and E.W. Otto, *Behavior of Liquid-Vapor Interface of Cryogenic Liquids During Weighthlessness*, in *Technical Note D-26581965*, Lewis Research Center - NASA.

VII. Anexos

VII.1 Gráficos e dados suplementares

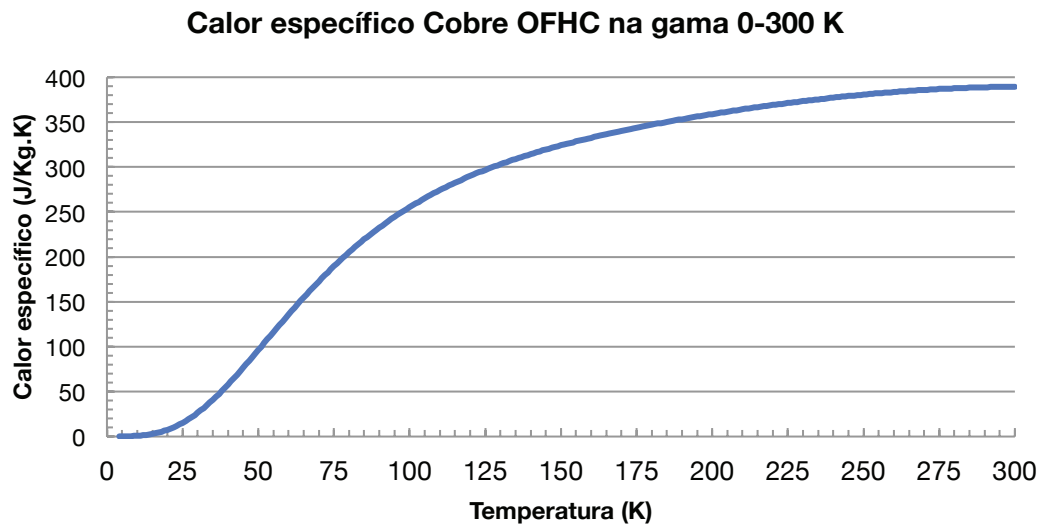


Figura VII.1: Calor específico do cobre OFHC (*oxygen-free high conductivity copper*) para a gama 0-300 K. Fonte: http://cryogenics.nist.gov/MPropsMAY/OFHC%20Copper/OFHC_Copper_rev.htm

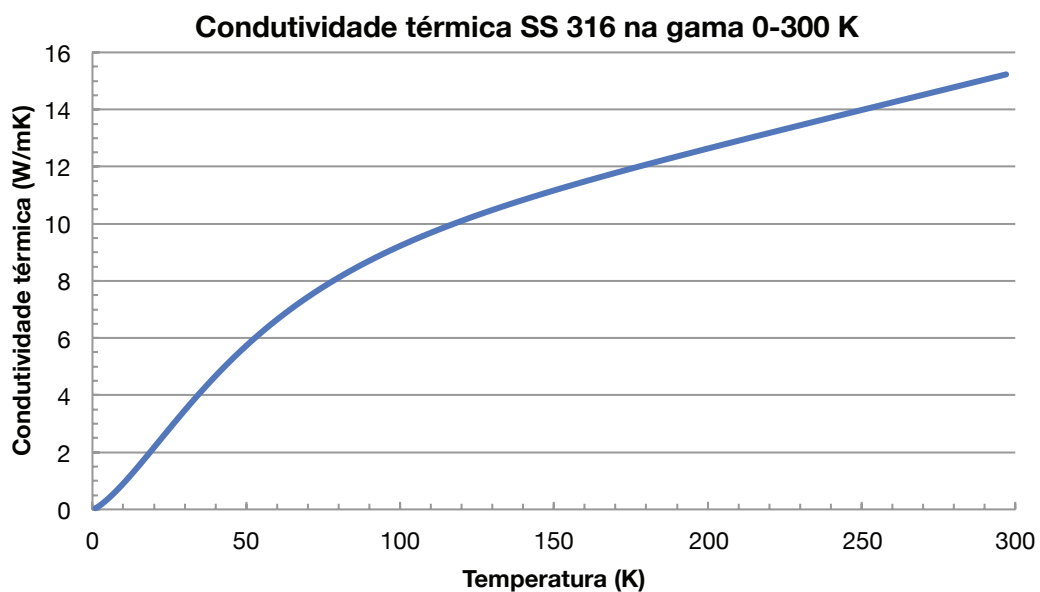


Figura VII.2: Condutividade térmica do aço inoxidável 316 para a gama 0-300 K. Fonte: http://cryogenics.nist.gov/MPropsMAY/316Stainless/316Stainless_rev.htm

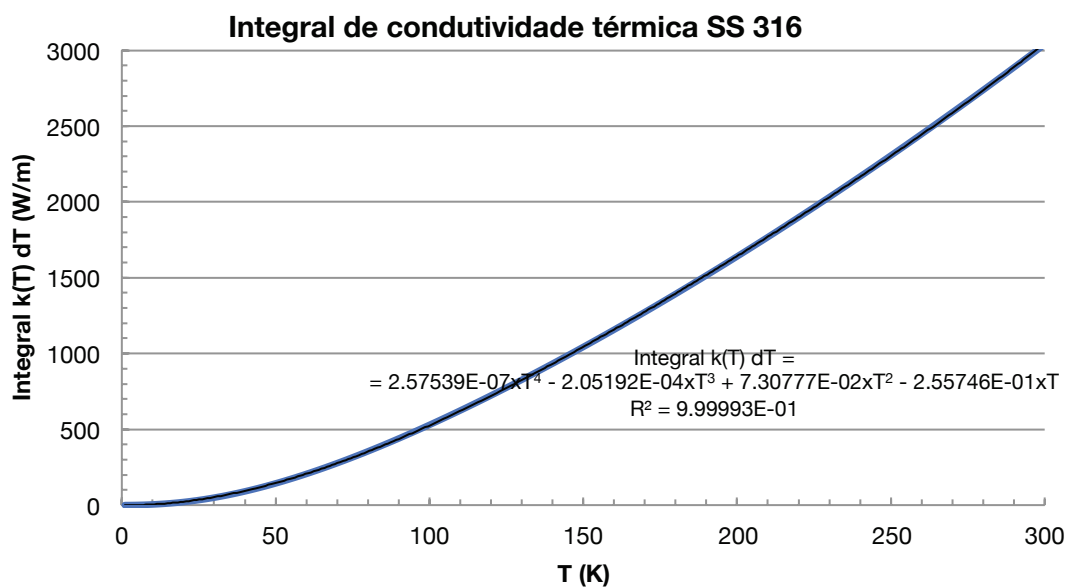


Figura VII.3: Integral de condutividade térmica do aço inoxidável 316 para a gama 4-300 K.
 Fonte: http://cryogenics.nist.gov/MPPropsMAY/316Stainless/316Stainless_rev.htm

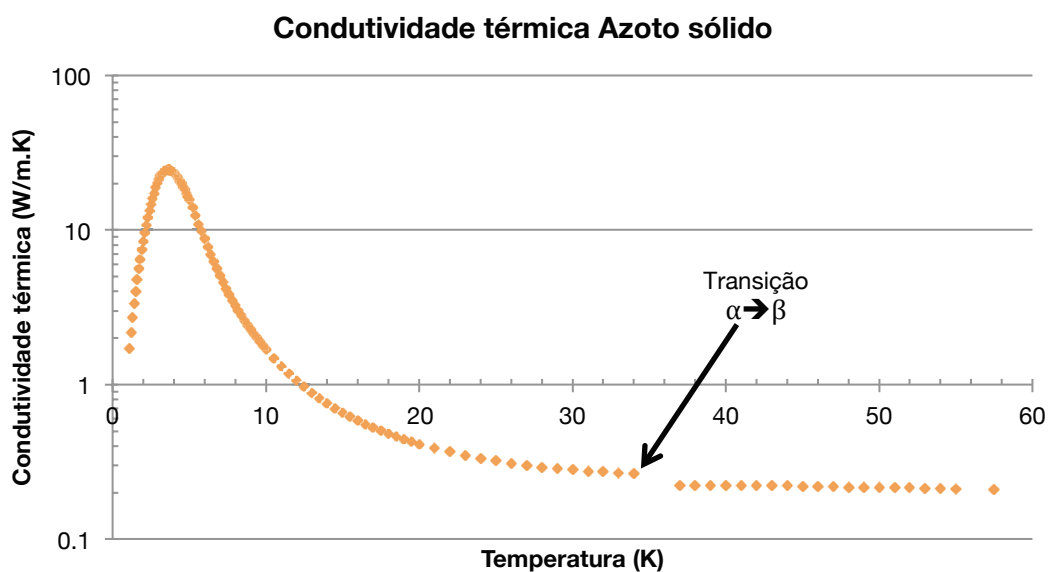
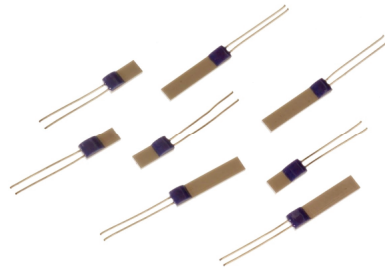


Figura VII.4: Condutividade térmica do azoto na fase sólida, para a gama 1 a 58 K [12].

NEW PRODUCTS 2009

Pt100 Platinum Thin Film Sensing Resistors



Pt100 Elements, Thin Film (100 Ohm)

- Pt100 elements to IEC 751 Class A & B
- For use from -50°C to $+500^{\circ}\text{C}$
- Thin film construction
- Suits surface & immersion applications where protected
- Vibration resistant

Specifications

Sensor type:	Pt100 (100 Ohms @ 0°C)
Construction:	Thin film, 10mm tails
Temperature range:	-50°C to $+500^{\circ}\text{C}$
Ice point resistance:	100 Ω
Fundamental interval (0°C to 100°C)	38.5 Ω (nominal)
Self heating	$<005^{\circ}\text{C}/\text{mW}$
Thermal response	0.1s
Stability	$\pm 0.05\%$

Dimensions & codes L x D x H

RS Code

3.0 x 1.0 x 0.9mm, Class B	666-7356
3.0 x 1.0 x 0.9mm, Class A	666-7359
1.6 x 1.2 x 1.1mm, Class B	666-7353
1.6 x 1.2 x 1.1mm, Class A	666-7362

VIII. Apêndices

VIII.1 Cálculos auxiliares à determinação de $h_{equivalente}$

Apesar de se ter tornado evidente, através das experiências preliminares com diferentes pressões de enchimento, que o líquido não se acumula imediatamente na base da célula, existindo a formação de um filme de líquido na zona mais fria (o reservatório), tornou-se desejável saber o volume de líquido/sólido formado e, supondo que todo o líquido se acumula na parte baixa da célula, a sua altura equivalente. Sabendo os volumes quente e frio do sistema, isto é, os volumes mortos necessários para as ligações e medição de pressão e o volume da célula dentro do criorefrigerador, bem como a pressão de enchimento, é possível determinar o número de moles total de gás existentes no sistema – note-se que esta expressão é apenas válida para quando todo o sistema está à temperatura ambiente:

$$n_{total} = \frac{P_{enchimento} \times (V_{quente} + V_{célula})}{R \times T_{ambiente}} \quad \text{Eq. VIII.1}$$

Durante o decorrer da experiências, pode-se calcular, a cada instante, o número de moles que existem no volume quente:

$$n_{quentes}(t) = \frac{P_{global}(t) \times V_{quente}}{R \times T_{ambiente}} \quad \text{Eq. VIII.2}$$

Subtraindo este valor ao número de moles total, é possível saber quantas moles de matéria se encontram na célula a cada momento, bem como a sua densidade:

$$n_{frias}(t) = n_{total} - n_{quentes}(t) \quad \text{Eq. VIII.3}$$

$$\rho_{célula}(t) = \frac{n_{frias}(t)}{V_{célula}} \quad \text{Eq. VIII.4}$$

A temperatura da célula, como já referido, é determinada com o auxílio do REFPROP, dando como parâmetros a densidade e pressão da célula, bem como a *Quality* da célula, isto é, a percentagem de matéria que ainda existe sob a forma gasosa (*i.e.*, uma *Quality* igual a 0.3 significa que 30% da matéria existente na célula se encontra na fase gasosa).

$$T_{célula}(t) = f_{REFPROP}(P_{medida}(t), \rho_{célula}(t)) \quad \text{Eq. VIII.5}$$

$$Quality_{célula}(t) = f_{REFPROP}(T_{célula}(t), \rho_{célula}(t)) \quad \text{Eq. VIII.6}$$

Através da determinação da *Quality* da célula é possível ter acesso ao número de moles na fase líquida, e calcular a densidade desta fase:

$$n_{líquidas}(t) = (1 - Quality_{célula}(t)) \times n_{frias}(t) \quad \text{Eq. VIII.7}$$

$$\rho_{líquida}(t) = f_{REFPROP}(T_{célula}(t), Quality_{célula}(t)) \quad \text{Eq. VIII.8}$$

Finalmente, e conhecendo o diâmetro interno do tubo de inox (e sabendo que a base tem o mesmo diâmetro), é possível determinar, a cada instante da experiência, a altura de líquido ao longo do tubo de aço inox.

$$V_{líquido}(t) = \frac{n_{líquidas}(t)}{\rho_{líquida}(t)} \quad \text{Eq. VIII.9}$$

$$h_{equivalente}(t) = \frac{V_{líquido}(t)}{\pi \times r_i^2} \quad \text{Eq. VIII.10}$$

VIII.2 Custos de construção e implementação do catarómetro

Um dos objectivos deste projecto foi a construção e implementação de um catarómetro que se adaptasse aos requisitos do laboratório, que fosse funcional e com custos reduzidos quando comparados com os disponíveis comercialmente, que rondam os 3400 €. Na Tabela VIII.1 apresentam-se os custos aproximados à construção do dispositivo propriamente dito, bem como das peças que permitem a sua integração num sistema de admissão e gestão de gás.

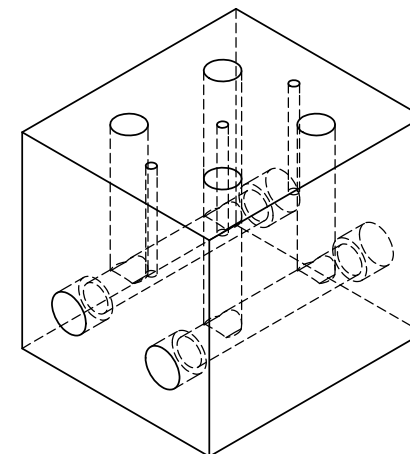
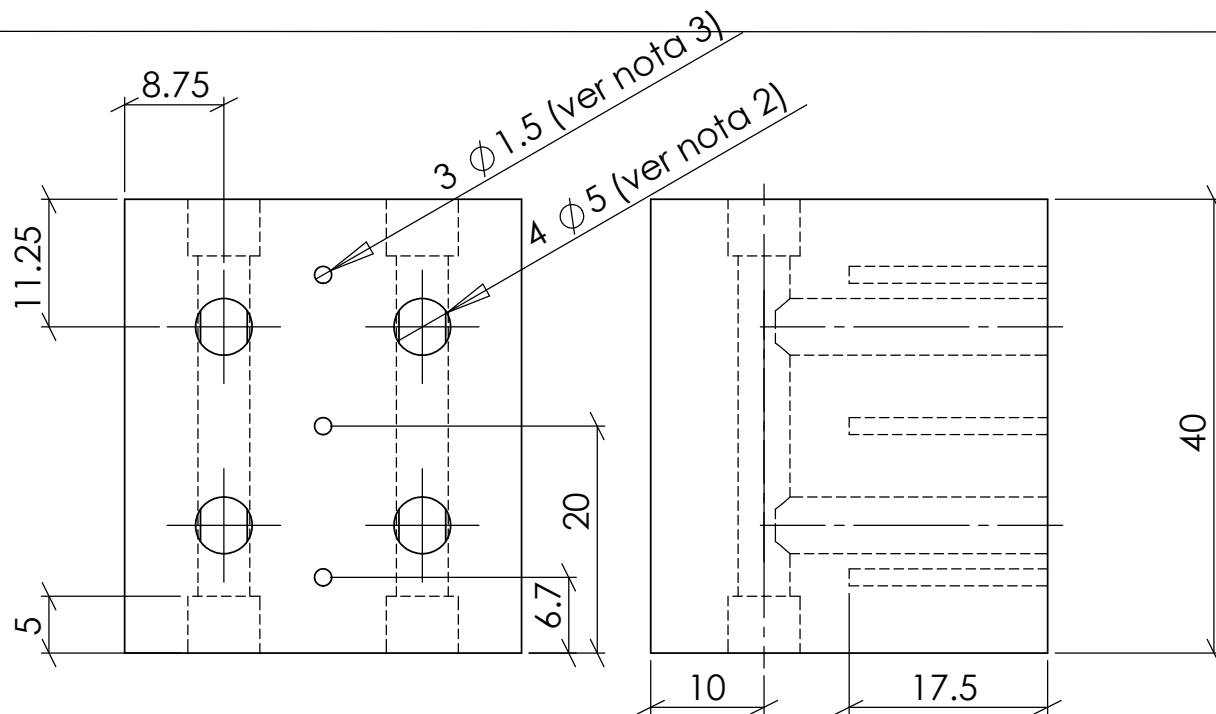
Tabela VIII.1: Materiais necessários e custo aproximado para a construção de um catarómetro como o descrito desta dissertação.

Material	Preço/unidade	Quantidade	Custo
Resistências de filme fino Pt100 1.2x1.6x1 mm	7.07€	4	28.28€
Parafusos de latão M6 L=25 mm	0.375€	4	1.5€
O-rings de viton 5.1x1.6 mm	1.25€	4	5.00€
Cobre (bloco 40x40x40 mm)	6€/kg	500g	3.00€
Horas de maquinação nas oficinas da FCT/UNL	30€/h	5 horas	150€
Horas de soldadura nas oficinas da FCT/UNL	20€/h	1 hora	20€
Tubos de aço inoxidável ¼ polegada (L=1 m)	8.01€	40 cm	3.20€
Cega <i>Parker</i> 4-FNQ-SS	18.12€	2	36.24€
Adaptador <i>Parker</i> 4-4-Q1W-SSR	10.19€	2	20.38€
Adaptador <i>Parker</i> 4-4-BQ-SS	15.66€	2	31.32€
Adaptador <i>Parker</i> 4-4-QHW-SS	31.48€	2	62.96€
Cabos de ligação multicondutores	107€/100 metros	5 metros	5.35€
Resistências de aquecimento BPC 5W 1kΩ	0.84€	6	5.04€
Fios de cobre isolado 200 µm	20.12€/1600 metros	5 metros	0.06€
Conectores tipo banana macho	1.05€	10	10.50€
CUSTO TOTAL			382.83€

O valor apresentado como “custo total” não corresponde ao real custo de construção e operação do catarómetro, uma vez que foram necessários materiais e aparelhos que já existiam no laboratório, mas que teriam de ser adquiridos caso se quisesse desenvolver um catarómetro de raiz. O custo do aparelho acima descrito poderia ser reduzido utilizando ligações ou adaptadores para os tubos de aço inoxidável mais definitivos, de custo mais acessível.

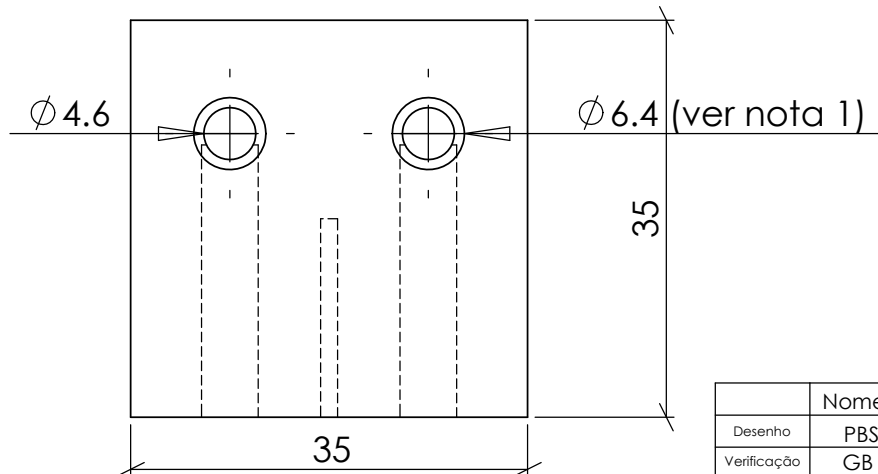
VIII.3 Desenhos técnicos

- Desenho técnico do bloco de cobre que constitui o catarômetro
- Desenhos técnicos das três peças em cobre que constituem a célula de alta pressão
 - Reservatório e flange
 - Parte cônica do reservatório
 - Base da célula

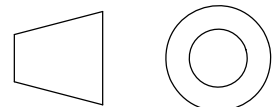


Notas:

- 1) Os furos com $\phi 6.4$ (ver nota 1) são para soldar tubos SS de 1/4 "; na medida do possível estes tubos devem entrar à justa.
- 2) Depois da soldadura dos tubos SS de 1/4 " referidos em 1), os furos com $\phi 5$ serão transformados em 4 x M6 (falar connosco antes de fazer os M6).
- 3) Os três furos com $\phi 1.5$ devem ser feitos de modo a que as resistências com o mesmo diâmetro entrem à justa.



Projecção - Primeiro Ângulo



	Nome	Data
Desenho	PBS	19/03/12
Verificação	GB	19/03/12
MATERIAL:		
Cobre C1		
Tamanho: A4	Tolerância:	
Escala: 1.5 : 1	X: ± 0.1	

Peça:

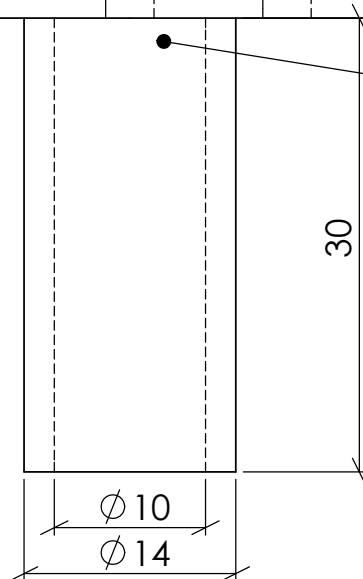
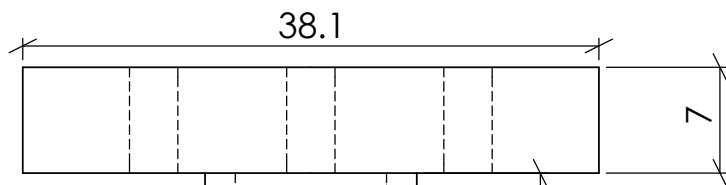
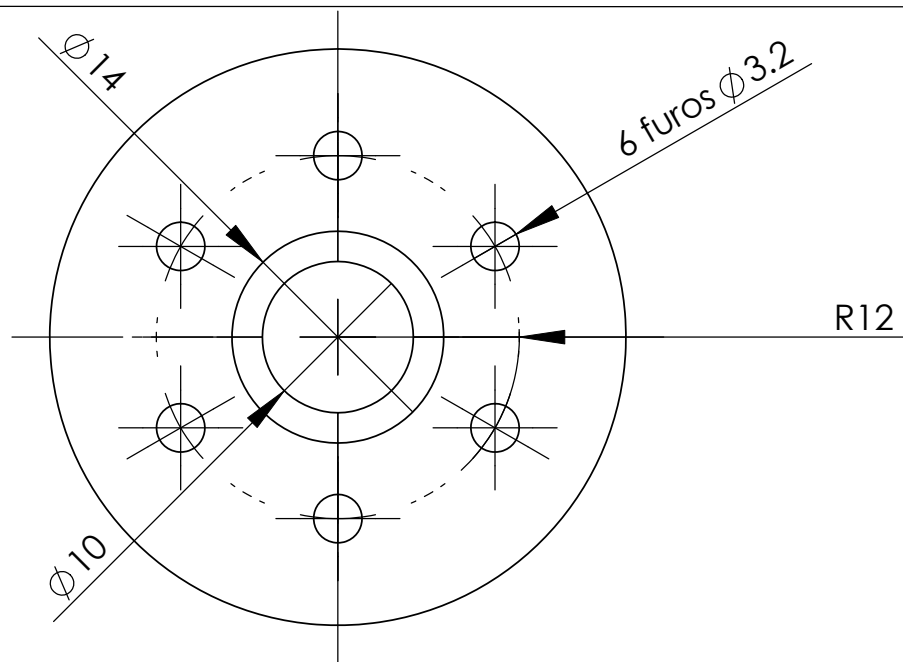
Bloco de Cobre para Katharometer

Nome desenho:

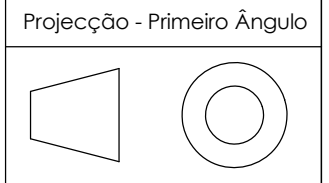
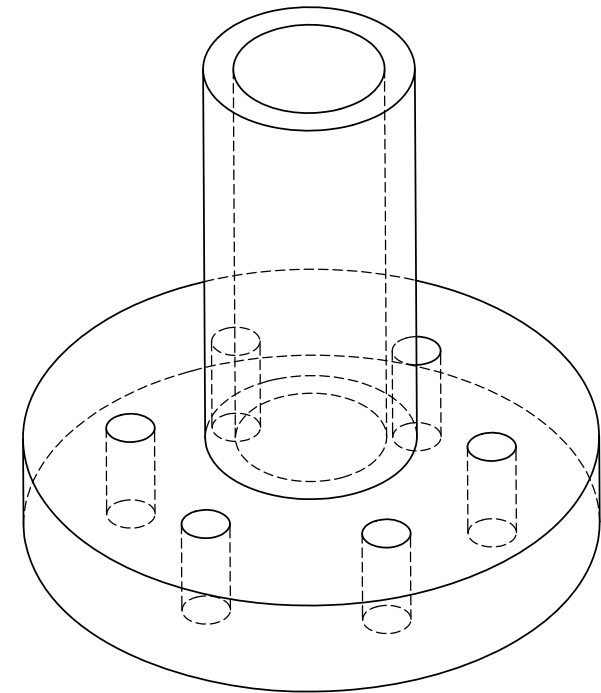
Bloco Katharometer

Lab. Criogenia FCT-UNL

1 peça



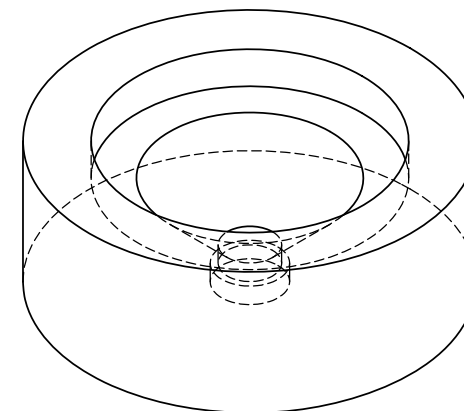
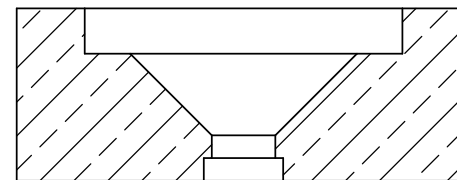
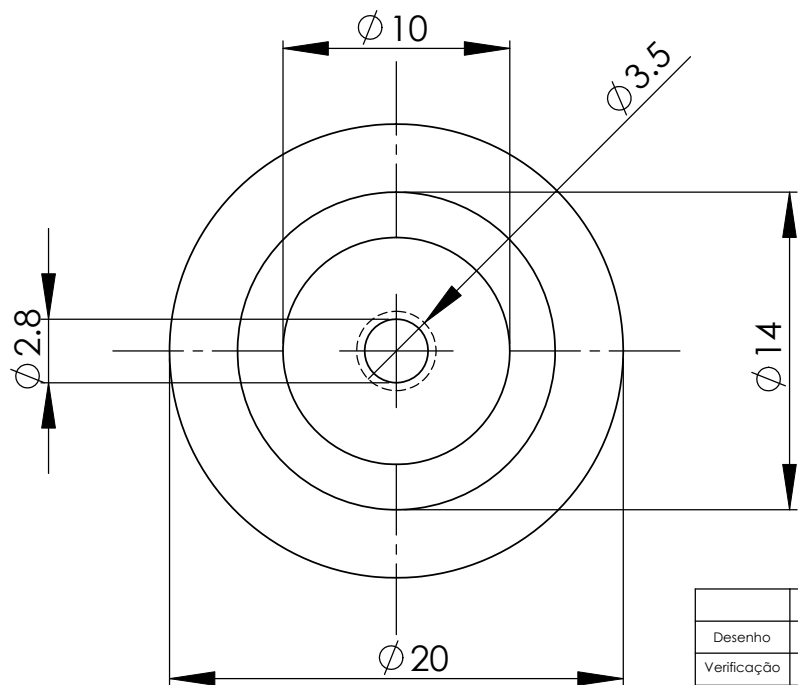
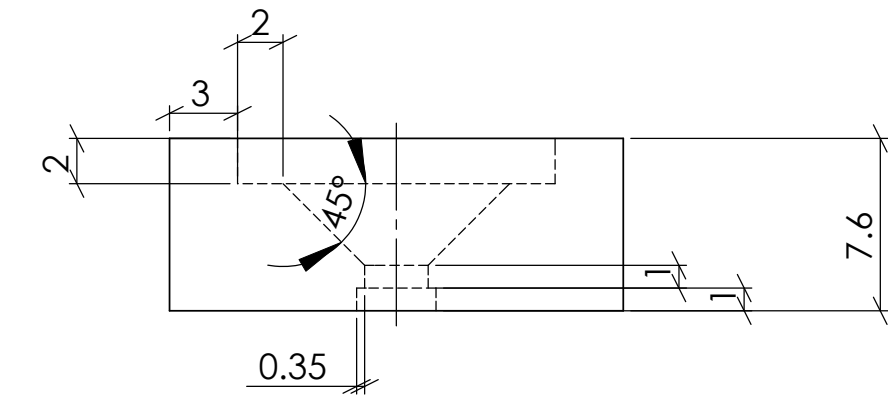
Nota: Como não é possível fazer o cilindro oco perfeito, a broca não deverá perfurar para além dos 7 mm da base.



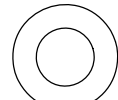
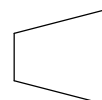
	Nome	Data
Desenho	PBS	10/04/12
Verificação	GB	10/04/12
MATERIAL:		
Cobre C1		
Tamanho: A4	Tolerâncias:	
Escala: 2:1	X: ±0.1	

Peça:	Flange + Reservatório
Nome desenho:	
Célula Pressão part 1	

Lab. Criogenia FCT-UNL					



Projecção - Primeiro Ângulo



	Nome	Data
Desenho	PBS	10/04/12
Verificação	GB	10/04/12
MATERIAL:		
Cobre C1		
Tamanho: A4	Tolerâncias:	
Escala: 3:1	X: ±0.1	

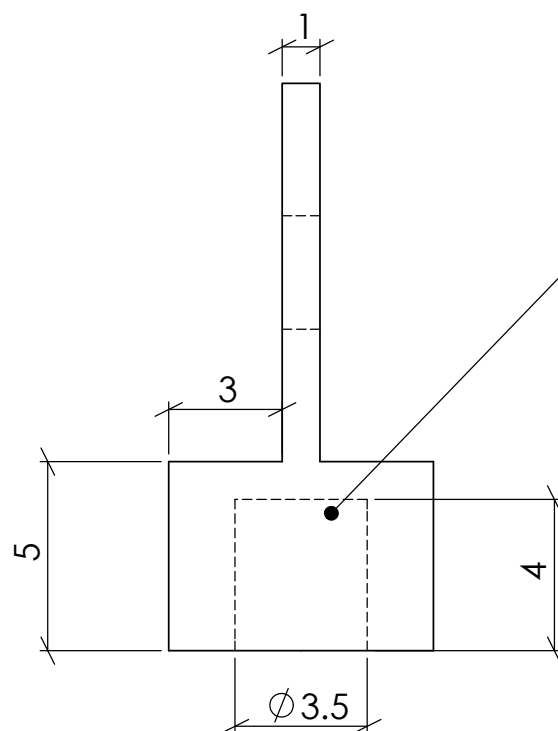
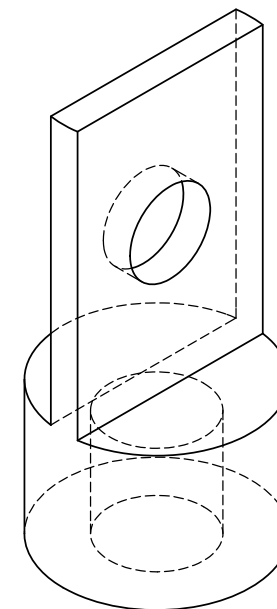
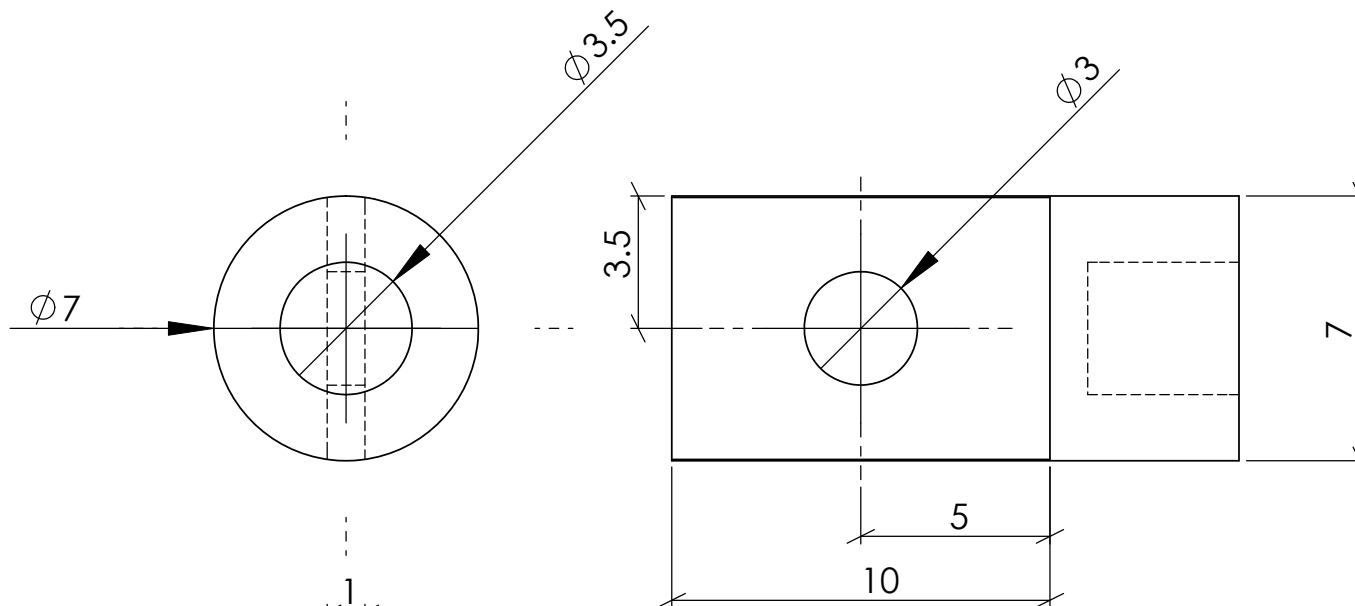
Peça:

Tampa cônica para reservatório

Nome desenho:

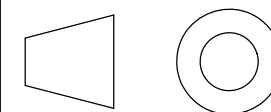
Célula Pressão part 2

Lab. Criogenia FCT-UNL



Nota: Como não é possível fazer o cilindro perfeito, a prioridade é manter 1 mm de espessura na base, mesmo que a cavidade fique com menos de 4 mm de profundidade.

Projecção - Primeiro Ângulo



	Nome	Data	Peça:	Lab. Criogenia FCT-UNL
Desenho	PBS	10/04/12		
Verificação	GB	10/04/12		
MATERIAL:			Base da célula	
Cobre C1				
Tamanho: A4	Tolerâncias:	Nome desenho:	Célula Pressão part 3	
Escala: 5:1	X: ±0.1			